N° C.N.R.S.
A.O. 8260

Orsay, Série
N° d'ordre : 1208

THESES

présentées

à l'Université de Paris-Sud centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par Marc BERNHEIM

1ére THESE Influence des effets de réseau sur l'émission ionique secondaire, incidence sur l'analyse quantitative et l'analyse en profondeur.

2éme THESE : Propositions données

soutenue le 12/12/73 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

R. CASTAING
G. SLODZIAN } Examinateurs
J. PHILIBERT

N° C.N.R.S.
A.O. 8260

Orsay, Série
N° d'ordre :

THESES

présentées

à l'Université de Paris-Sud centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par Marc BERNHEIM

1ère THESE Influence des effets de réseau sur l'émission ionique secondaire, incidence sur l'analyse quantitative et l'analyse en profondeur.

2ème THESE : Propositions données

soutenue le 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL Président

R. CASTAING
G. SLODZIAN } Examinateurs
J. PHILIBERT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A TOUS MES PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548016_0005

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay (Université de Paris-Sud).

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur J. Friedel et Monsieur le Professeur J. Philibert pour l'honneur qu'ils me font en s'intéressant à mes recherches.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur R. Castaing qui m'a accueilli dans son laboratoire, initié aux activités de recherche, puis constamment suivi dans ce travail.

C'est à la suggestion de Monsieur le Professeur G. Slodzian que j'ai entrepris cette étude. Je suis heureux de lui témoigner ici mon attachement et ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé ce travail.

Que Monsieur C. Roques-Carmes trouve ici l'expression de ma gratitude pour le concours fourni dans le domaine métallurgique et l'aide apportée pour obtenir et préparer les échantillons.

Je voudrais remercier également Monsieur le Profeseur Ch. Fert, Messieurs G. Blaise, P. Joyes et R. Laurent pour les nombreuses discussions qui m'ont souvent apporté une aide dans la compréhension des expériences.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à ces expériences sur le plan matériel :

- Messieurs B. Boisset, A. Rousse et B. Le Bourhis pour la réalisation mécanique de l'appareil,
- Messieurs R. Quettier et M. Chaintreau pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant le montage de l'appareil et au cours des expériences.

Enfin je ne voudrais pas être ingrat envers tous ceux qui ont facilité la confection de ce mémoire :

Mademoiselle A. Evenou pour la frappe, Madame Y. Dufour pour le tirage et l'assemblage du texte, Messieurs A. Rousse, R. Quettier, M. Chaintreau et Madame A. Touchant en ce qui concerne le dessin des figures, Madame J. Tisserand et Monsieur A. Saint-Martin pour les reproductions.

Que ceux enfin qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I: APPAREILLAGE 4

Première partie : Appareillage initial

I. 1. Optique de collection et d'analyse des ions secondaires

A. Collection des ions secondaires 4

B. Analyse des ions secondaires 6

C. Bande passante énergétique 7

I. 2. Production des ions primaires 8

I. 3. Conditions expérimentales

A. Pression résiduelle. Introduction du gaz 9

B. Uniformité de bombardement 10

C. Rotation de l'échantillon 11

I. 4. Description de quelques améliorations 13

A. Trajectoires des ions secondaires dans le prisme magnétique

B. Elimination des particules neutres 14

C. Couplage magnétique entre aimants 14

D. Etalonnage en masse des prismes magnétiques 15

Deuxième partie : Transformation de l'appareillage 16

I. 5. Analyseur électrostatique 16

A. Introduction 16

B. Description du montage 17

1. Propriétés optiques du déflecteur sphérique 17

2. Association du prisme magnétique et du prisme électrostatique 20

3. Dispersion du montage complet 21

C. Potentiel appliqué au déflecteur sphérique 22

D. Réalisation du déflecteur 25

I. 6. Nouvelle source d'ions 26

CHAPITRE II: INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ECHANTILLON SUR LES RENDEMENTS D'EMISSION IONIQUE 28

II. 1. Introduction 28

II. 2. Quelques rappels 29

A. 29

B. Opacité d'un réseau métallique vis-à-vis d'un faisceau primaire 30

C. Canalisation des ions dans un réseau 31

II. 3. Comparaison des différentes espèces ioniques 34

A. Métaux purs 35

1. Echantillon de cuivre 35

2. Monocristal d'aluminium 35

B. Alliages 39

1. Résultats expérimentaux 40

a. Monocristal de nickel-chrome 40

b. Monocristal d'aluminium - cuivre 40

c. Solution d'oxygène dans le zirconium 41

2. Discussion 42

C. Discussion et conclusion 44
1. Structure cristalline 44
2. Influence des effets de transparence 46
II .4. Influence des caractéristiques du faisceau primaire sur les effets directionnels 48
A. Influence de l'énergie des ions primaires 50
B. Influence de la masse des ions primaires 51
C. Changement d'angle d'incidence 54
II. 5. Conclusion 55

CHAPITRE III: MODIFICATION DES EFFETS DIRECTIONNELS PRODUITS PAR LA CHIMISORPTION D'UN GAZ A LA SURFACE DES ECHANTILLONS 56
III. 1. Introduction 56
III. 2. Quelques données expérimentales 57
A. Généralités 57
B. Chimisorption d'un gaz durant le bombardement 58
C. Quelques résultats 59
D. Cas des alliages métalliques 60
III. 3. Influence de l'oxygène sur les effets directionnels 61
A. Résultats expérimentaux 61
1. Monocristal d'aluminium 61
2. Echantillon de zirconium 63
3. Echantillon de cuivre 63
4. Echantillon de nickel (et d'alliage nickel-chrome) 66
B. Discussion 67
1. Cas de l'aluminium et du zirconium 68
a. Rendement de pulvérisation 68
b. Effets de transparence cristalline 71
2. Variation de la couverture en gaz chimisorbé avec la position angulaire 73
3. Cas du cuivre et du nickel 73
III. 4. Influence d'une pression partielle d'azote 75
A. Introduction 75
B. Aluminium 75
C. Zirconium 75
D. Nickel pur et alliage nickel - chrome 76
III. 5. Conclusion 79

CHAPITRE IV: REDUCTION DES EFFETS DIRECTIONNELS PAR L'EMPLOI D'IONS PRIMAIRES POLYATOMIQUES - APPLICATION A L'ANALYSE QUANTITATIVE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS LE ZIRCONIUM ET LE TITANE
IV. 1. Introduction 80
IV. 2. Choix des ions incidents 80
IV. 3. Résultats expérimentaux 83
A. Conditions expérimentales 82
B. Ions SF_2^+, SF_3^+, SF_5^+ 82
C. Ions $Ta(F_n)^+$, $W(F_n)^+$ 84
E. Autres ions 85
IV. 4. Profils des courants secondaires relevés après bombardement WF_5^+ 85
A. Bombardement de très courte durée 25
B. Bombardement à saturation 87
IV. 5. Conclusion 88

CHAPITRE V: ETUDE DES MECANISMES D'IONISATION DES ATOMES PRIMAIRES DE GAZ RARE- EXAMEN DES CONDITIONS OPTIMALES D'ANALYSE EN PROFONDEUR

V. 1. Introduction 90
V. 2. Ionisation retardée 91
V. 3. Influence des particules primaires métastables 93
V. 4. Ionisation des atomes primaires 95
A. ..
B. Ionisation des atomes primaires implantés 96
C. Influence des effets du réseau 98
D. Mécanisme d'ionisation des atomes primaires de gaz rare 100
E. Ionisation des atomes primaires désorbés 103
V. 5. Relevé de la distribution en profondeur des atomes primaires implantés 104
A. Saturation de l'échantillon en krypton 104
B. Relevés de brèves implantations 106
C. Profils après saturation - Enfoncement des atomes par les ions primaires 106
D. Remarque 107
V. 6. Enfoncement des atomes d'oxygène 108
A. Oxygène adsorbé 108
B. Oxygène adsorbé sous bombardement 109
V. 7. Discussion 110
V. 8. Conclusion 111

VI. CONCLUSION GENERALE 112

APPENDICE 1. Déflexion du faisceau primaire par le champ électrostatique appliqué à l'objet

APPENDICE 2. Production d'ions secondaires rapides

APPENDICE 3. Directions préférentielles d'éjection

APPENDICE 4. Quelques distributions énergétiques

APPENDICE 5. Ionisation "directe" de l'or en présence d'oxygène et d'aluminium

APPENDICE 6. Ionisation retardée des atomes métalliques

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le procédé de micro-analyse par émission ionique secondaire utilise les ions qui sont produits au cours du bombardement d'un échantillon par un faisceau de particules primaires de quelques kilo-électron-volts d'énergie. Comme l'ionisation s'effectue en général à de très faibles distances de la surface, il est possible, par les techniques de l'optique corpusculaire et de la spectrographie de masse de faire converger les ions en autant d'images qu'il y a d'éléments chimiques ou d'isotopes présents à la surface de l'échantillon (1). En isolant l'une de ces images on obtient la carte de distribution d'un élément donné.

De plus, la pulvérisation déplace progressivement la surface vers l'intérieur ; en enregistrant les variations des émissions ioniques avec le temps, il est donc possible de suivre les changements de la composition de l'échantillon en profondeur. Mais cette analyse en profondeur ne peut être effectuée que lorsque la surface de l'échantillon s'enfonce de façon régulière, ce qui n'est pas le cas des échantillons polycristallins.

On sait en effet que les rendements de pulvérisation des monocristaux peuvent varier dans de grandes proportions suivant leur orientation cristalline vis-à-vis du faisceau primaire. Cela résulte du fait que la pulvérisation est gouvernée essentiellement par les collisions des ions incidents avec les atomes des deux ou trois premières couches superficielles de l'échantillon et que la probabilité de ces collisions dépend, pour un cristal donné, de l'orientation du cristal par rapport à la direction du bombardement. Par ailleurs, les variations de vitesse de pulvérisation s'accompagnent également de modifications de rendement d'émission ionique, il faut donc s'assurer que l'analyse quantitative des échantillons par émission ionique reste possible c'est-à-dire vérifier que les différentes espèces ioniques émises par un même échantillon varient de façon proportionnelle au rendement de pulvérisation (s'il n'en était pas ainsi la comparaison des compositions de deux échantillons par la mesure de leurs émissions ioniques ne pourrait être effectuée que sur des échantillons monocristallins de même orientation placés dans des positions angulaires identiques vis-à-vis du faisceau d'ions incidents). Il est donc très

important d'examiner l'influence des effets directionnels sur l'émission ionique secondaire.

De plus, les mesures de rendement d'émission ionique offrent un moyen commode et rapide de suivre l'évolution des rendements de pulvérisation lorsqu'on cherche à supprimer les effets directionnels en modifiant les conditions expérimentales.

Pour y parvenir plusieurs directions se présentent à nous :

. On pourrait tout d'abord examiner l'influence de l'énergie, de la masse et de l'angle d'incidence des ions primaires sur ces effets directionnels.

. On sait d'autre part que la chimisorption d'un élément à la surface d'un échantillon métallique s'accompagne fréquemment d'un réarrangement des atomes métalliques des couches superficielles ; de cette façon on peut donc espérer ainsi modifier l'importance de ces effets directionnels.

. La réduction de l'énergie de bombardement sans perte d'intensité et de brillance combinée à l'implantion d'ions chimiquement actifs pourrait être réalisée en bombardant avec des ions polyatomiques. En effet, la brillance de la source d'ions dépend en premier lieu de la tension d'accélération et par suite pour une tension donnée, l'énergie cinétique d'un atome de l'ion primaire est d'autant plus faible que le nombre d'atomes composant l'ion est élevé.

. Enfin, l'utilisation d'ions primaires contenant un atome de masse supérieure à celle des atomes de la cible pourraient avoir pour effet de produire un grand nombre de défauts cristallins et d'induire une rétro-diffusion vers la surface des cascades de collisions qui normalement iraient se perdre à l'intérieur du cristal ; ainsi les collisions des ions avec les atomes des couches superficielles ne détermineraient plus uniquement les rendements de pulvérisation et les effets directionnels pourraient se trouver réduits.

Si l'on parvenait ainsi à éliminer totalement ces effets directionnels sur la vitesse de pulvérisation, l'analyse en profondeur des échantillons polycristallins par émission ionique secondaire deviendrait analogue à l'analyse des échantillons amorphes ou monocristallins.

cinétique transversale des ions :

. Les ions de charge ne, émis avec une énergie cinétique E, franchissent ce diaphragme quel que soit l'angle α que fait leur vitesse initiale avec l'axe de l'optique collectrice si $E < E_o$ avec

$$E_o = ne\ U\ (\frac{d}{8\Delta})^2 \qquad (1)$$

. Mais si $E > E_o$ seuls seront admis dans le spectrographe les ions émis avec des angles $\alpha < \alpha_m$ tel que

$$\sin \alpha_m = \frac{E_o}{E}$$

Les ions ne sont donc admis dans tous les cas que lorsque la composante transversale de leur énergie cinétique initiale est inférieure à E_o.

. Dans les conditions expérimentales U = 4000 V, Δ = 3,6 mm , α = 0,4 mm, E_o = 0,77 eV pour des ions de charge électrique unitaire.

En toute rigueur, la détermination de l'efficacité de la collection exige la connaissance préalable des distributions énergétiques et angulaires dans les conditions particulières des expériences. En supposant que la distribution angulaire satisfait à une loi de Lambert quelle que soit l'énergie des particules secondaires, d'autres auteurs ont pu déduire les rendements réels d'émission des rendements mesurés expérimentalement (2, 3).

La polarisation U_1 de la lentille collectrice doit en toute rigueur être modifiée avec l'énergie initiale $E = e\varphi$ des ions de charge n suivant la relation :

$$U_1(\varphi) = U_1(\varphi = 0)\ (1 + \frac{\varphi}{n\ U})$$

Cette correction est surtout importante lorsque n = 1. Expérimentalement, cette modification de la tension U_1, lorsque φ = 500 V, U = 4000 V, n = 1, entraîne un accroissement des intensités ioniques de 20 % environ.
Un second diaphragme D sert de diaphragme de champ. Il définit la portion D_o de la surface de la cible imagée dans ce système (D_o = 250 microns, d = 400 microns, D = 2,2 mm).

Analyse des ions secondaires

Les ions secondaires sont défléchis de 90° dans le spectrographe de masse constitué par un prisme magnétique à champ uniforme et à faces inclinées. Des fentes de sélection réglables en largeur ont été disposées en d', conjugué de d dans le prisme. Pour une valeur donnée du champ magnétique on isole une espèce ionique qu'on recueille directement dans un cylindre de Faraday, ou indirectement par l'intermédiaire d'un multiplicateur à électrons secondaires[x] (voir figure I. 1). De plus, le cylindre de Faraday escamotable permet de mesurer le gain du multiplicateur ; ce gain varie nettement plus avec la charge qu'avec la masse des ions examinés.

Des ions secondaires de masse M émis avec une énergie initiale $E_o = e\varphi$ exprimée en électron - volts, porteurs d'une charge électrique ne, acquièrent une vitesse v après accélération par la tension U

$$E_A = \frac{1}{2} Mv^2 = e\varphi + neU$$

Le champ magnétique B qui défléchit ces particules suivant une trajectoire circulaire de rayon R, satisfait à la relation :

$$\frac{Mv^2}{R} = ne\ vB \qquad \text{soit} \qquad R = \frac{Mv}{ne\ B}$$

$$R = \frac{\sqrt{\frac{2}{e}}}{B} \sqrt{(\frac{\varphi}{n} + U)\ \frac{M}{n}} \qquad (2)$$

Il résulte de cette relation que des particules de masse M_o, de charge ne, émises avec une énergie initiale $e\varphi$, sont détectées pour les valeurs du champ magnétique, qui correspondraient à des particules de charge e, de masse $\frac{M_o}{n}$ et d'énergie initiale $\frac{\varphi}{n}$ e. De même des particules de masse M et M', de charge ne et n'e, émises respectivement avec les énergies

---

[x] Dans nos expériences, nous n'avons pas utilisé l'élément de visualisation directe des images ioniques, car nous avons recherché souvent une grande sensibilité en collectant simultanément les ions provenant de toute la surface D de l'objet.

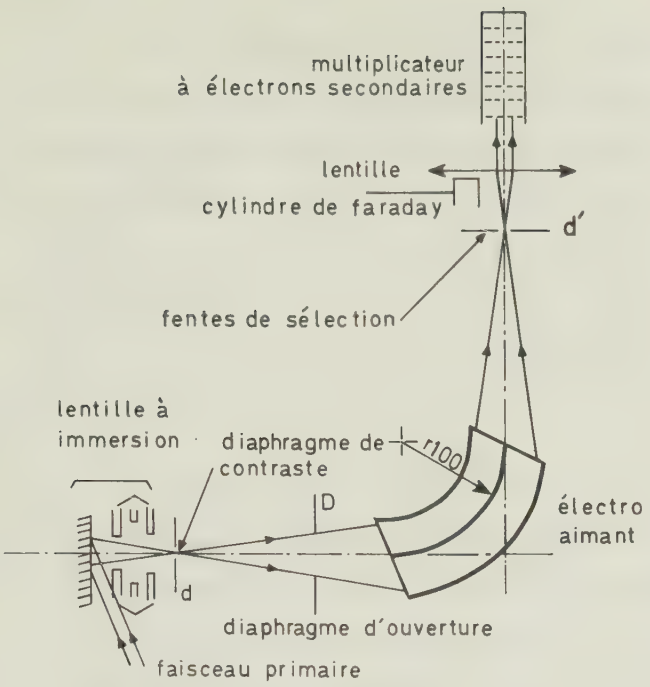


Fig. I - 1: Schéma de l'optique secondaire

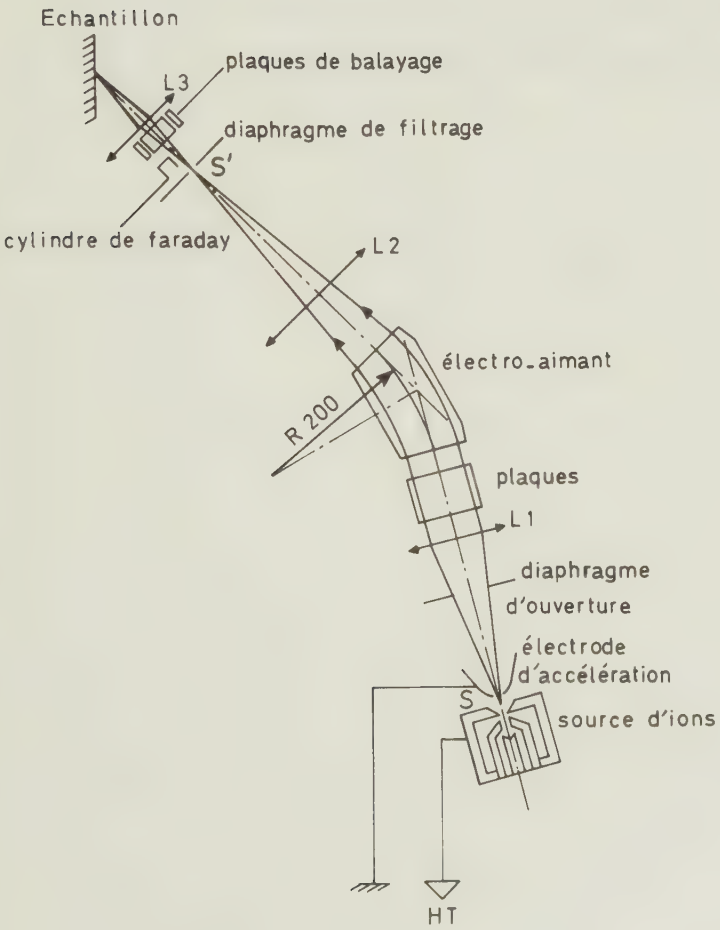


Fig. I - 2: Schéma de l'optique primaire

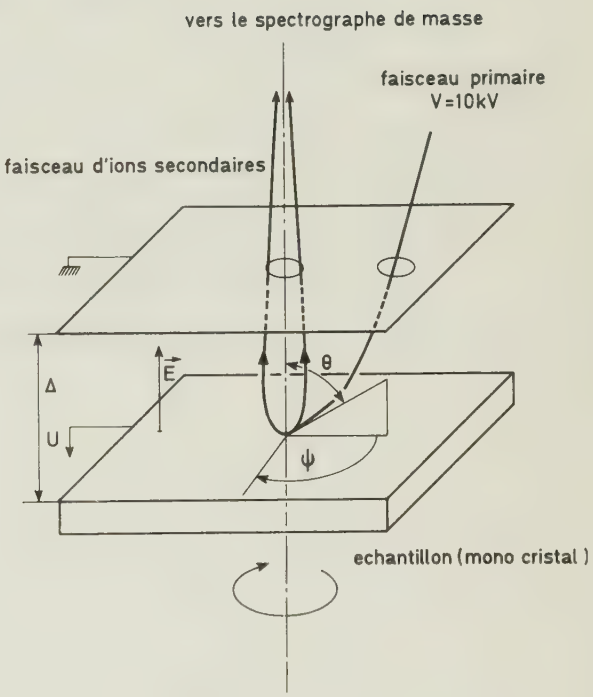


Fig. I - 3: Schéma de la rotation de l'échantillon

Par ailleurs, bien que les ions secondaires proviennent essentiellement des couches atomiques au voisinage immédiat de la surface, cette analyse par émission ionique secondaire ne peut avoir une bonne résolution en profondeur que si l'enfoncement des atomes superficiels par le bombardement des atomes primaires n'est pas trop important. Dès lors, on peut se demander si cet enfoncement ne dépendrait pas lui aussi des probabilités des collisions des ions primaires dans les premières couches et par suite de la position angulaire de l'échantillon.

Après avoir décrit l'appareillage utilisé et les transformations que nous lui avons apportées, nous examinerons l'influence des effets directionnels sur les différentes espèces ioniques de plusieurs échantillons monocristallins de métaux purs et d'alliages métalliques. Nous étudierons ensuite l'influence de la masse, de l'énergie et de l'incidence des ions primaires. Nous nous intéresserons aux modifications des effets directionnels produites par la chimisorption de l'oxygène et de l'azote et nous examinerons aussi différents types d'ions primaires polyatomiques. Enfin, nous nous intéresserons à la pénétration des ions primaires dans l'échantillon ce qui nous conduira à préciser les mécanismes d'ionisation retardée et à mettre en évidence l'enfoncement des atomes superficiels par le bombardement.

CHAPITRE I - APPAREILLAGE

Le montage expérimental que nous avons utilisé est celui du premier dispositif de microanalyse par émission ionique secondaire, proposé par R. Castaing et G. Slodzian (1), appareil qui associe la microscopie ionique à émission à la spectrographie de masse : chaque point d'un objet bombardé sur une large surface par un faisceau d'ions, émet des ions secondaires caractéristiques de sa composition locale. Une optique électrostatique accélère et focalise ces ions pour former une image agrandie de la surface. Un prisme magnétique, interposé dans ce système optique, décompose cette image en autant d'images qu'il y a d'espèces ioniques émises par l'échantillon.

Nous rappellerons les caractéristiques de cet appareillage avant de décrire les transformations qui lui ont été apportées.

Première partie : Appareillage initial

Nous allons examiner la collection et la focalisation des ions issus de l'échantillon et les propriétés de l'optique de collection, avant de nous intéresser à la production des ions primaires.

I. 1. Optique de collection et d'analyse des ions secondaires

A) Collection des ions secondaires

Les ions secondaires qui proviennent de l'objet sont d'abord accélérés dans un champ électrostatique uniforme (l'objet porté à une tension positive U se trouve situé à une certaine distance Δ d'une électrode au potentiel de la masse) puis focalisés par une lentille unipotentielle à trois électrodes. Un diaphragme de contraste d placé au niveau de la pupille de sortie de ce système (lentille à immersion) opère un filtrage suivant l'énergie

initiales $e\varphi$ et e ne seraient pas séparées par le prisme magnétique si :

$$\left(\frac{\varphi}{n} + U\right) \frac{M}{n} = \left(\frac{\varphi'}{n'} + U\right) \frac{M'}{n'}$$

A titre d'exemple, un échantillon d'aluminium pur émet des ions Al^+ avec des énergies initiales qui peuvent atteindre 1000 eV. Ces ions de masse 27, accélérés sous une tension U = 3000 V, sont détectés pour les valeurs de champ magnétique qui correspondent aux ions de masse 36 émis pratiquement sans vitesse initiale.

La séparation en masse n'est donc pas parfaite car le prisme magnétique fournit un filtrage en impulsion et non pas en masse. Nous décrirons plus loin le dispositif de filtrage de vitesse que nous avons disposé à la suite du prisme magnétique.

C) Bande passante énergétique

Une caractéristique importante du filtrage est la bande passante énergétique définie par la largeur ℓ de la fente de sélection placée au niveau du conjugué du diaphragme d'ouverture (diaphragme de contraste d) dans le prisme magnétique.

Une variation ΔR du rayon déplace l'axe du faisceau de $4\Delta R$ au niveau de la fente de sélection.

Si la variation ΔR est causée par une variation de la quantité $\mathcal{U} = \frac{\varphi}{n} + U$

$$\Delta \mathcal{U} = \frac{\Delta \varphi}{n}$$

$$\mathcal{U} \sim U \qquad \text{si} \quad \varphi \ll U$$

$$\frac{\Delta \mathcal{U}}{\mathcal{U}} = \frac{\Delta \varphi}{nU}$$

Or $$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \mathcal{U}}{\mathcal{U}} \qquad \text{d'après (2)}$$

d'où $$\frac{\Delta \varphi}{nU} = 2 \frac{\Delta R}{R}$$

Une fente de largeur ℓ laisse passer les trajectoires qui initialement étaient confondues avec l'axe du faisceau incident mais qui étaient parcourues par des ions d'énergies prises dans une bande $\Delta\varphi$ telle que :

$$\ell = 4\Delta R$$

soit :
$$\ell = \frac{2R}{U} \frac{\Delta\varphi}{n} \qquad (3)$$

Il résulte de cette relation que si d_g est la dimension de l'image gaussienne donnée par le prisme magnétique du diaphragme de contraste de la lentille à émission et si d_a est la valeur de l'élargisement dû aux aberrations du prisme, la fente laissera passer les ions dont l'énergie sera prise dans une bande passante $\Delta\varphi$ telle que :

$$2R \frac{\Delta\varphi}{nU} = \ell + d_g + d_a$$

Pour ℓ = 0,5 mm, d = 0,4 mm, d_g = 0,4 mm (le grandissement du prisme est égal à 1) et $d_a \sim 0{,}1$ et pour R = 100 mm, U = 4000 V, les ions simples qui passent dans la fente couvrent une bande énergétique de 20 eV.
En fait, aux bornes de cet intervalle la transmission par la fente est quasiment nulle : cette transmission aux bornes d'un intervalle de 10 eV est égale à $\frac{1}{2}$. En d'autres termes, si la fente est telle qu'elle laisse passer tous les ions de 100 eV, les ions de 94 et de 106 eV verront leurs intensités divisées par deux. Dans la suite, nous désignerons par "bande passante" du spectrographe, la valeur qui correspond à une division par deux des intensités aux bornes de l'intervalle. La bande passante pour les ions une, deux et trois fois chargés est, dans les conditions indiquées, respectivement égale à 10, 20 et 30 eV.

I. 2. Production des ions primaires

Le faisceau primaire qui frappe l'échantillon sous une incidence oblique de l'ordre de 60° (voir appendice 1) est obtenu par l'ionisation d'un gaz rare (argon le plus fréquemment) dans une source du type duoplasmatron. Entre la source et l'objet, un filtrage magnétique a été interposé pour éviter toute perturbation des mesures par les impuretés ionisées, issues du canon (ions O^+ et O_2^+ notamment) (voir fig. I. 2). Ce filtrage est constitué par un prisme magnétique à champ uniforme qui défléchit de 30°

le faisceau primaire suivant un rayon de 200 mm environ (paramètres choisis pour réduire la taille de cet électro-aimant, compte tenu de l'énergie des ions primaires). Les faces d'entrée et de sortie ne sont pas inclinées comme c'est le cas pour le prisme secondaire ; la focalisation en S', des trajectoires du plan radial, issues du cross-over S de la source d'ions, est réalisée par l'ensemble de la lentille L_1 (lentille à électrodes cylindriques) du prisme magnétique (lentille convergente) et dans une faible mesure par la lentille électrostatique L_2. Cette lentille fortement dissymétrique (lentille à fente) a pour fonction essentielle d'assurer la focalisation des trajectoires suivant la direction axiale. En aval du diaphragme de filtrage S', un cylindre de Faraday escamotable permet de mesurer l'intensité transportée par le faisceau. Une lentille L_3 fait converger sur l'objet les ions issus de S'. Deux séries de plaques déflectrices ont été disposées dans ce système pour ajuster le centrage du faisceau.

I. 3. *Conditions expérimentales*

A) Pression résiduelle - Introduction du gaz

Dans les expériences d'émission ionique, la pression résiduelle est un paramètre important. Lorsque la densité du bombardement ionique primaire n'est pas suffisante pour éjecter de la cible un nombre d'atomes très supérieur à celui des atomes du gaz résiduel qui frappent sa surface, il peut apparaître des liaisons chimiques à caractère ionique qui modifient fortement les mécanismes d'ionisation (voir chapitre III. 2).

C'est pour cette raison que l'on s'efforce d'avoir une densité primaire importante et une pression résiduelle aussi réduite que possible. Dans nos expériences, le pompage de l'enceinte qui entoure l'objet est obtenu par deux pompes à diffusion d'huile montées en série ; celle qui pompe directement l'enceinte est équipée d'un piège à circulation d'eau et d'un piège à azote liquide. La pression mesurée au niveau de la bride de raccord de la pompe peut atteindre $5\ 10^{-8}$ torr environ lorsque le faisceau d'ions primaires frappe la cible. Un second piège à azote liquide entoure l'échantillon et élimine sans doute une grande partie des éléments condensables du voisinage de l'échantillon (eau, hydrocarbures .....). Mais ce piège ne réduit pas la pression partielle d'oxygène ou d'azote notamment.

En effet nous avons souvent effectué des expériences sous atmosphère contrôlée, en admettant différents gaz dans l'enceinte par l'intermédiaire d'une fuite réglable. Ce gaz est acheminé au voisinage immédiat de l'échan-

tillon par l'intermédiaire d'une tubulure pour permettre d'accroître rapidement la pression qui règne au voisinage de l'objet sans modifier de façon trop importante la pression dans le reste de l'enceinte. La pression mesurée dans nos expériences est donc une pression indicative qui ne représente pas directement la pression réelle qui règne au voisinage de l'objet.

B) Uniformité de bombardement

Pour éviter de fausser les mesures, il est important de bombarder l'échantillon avec une densité uniforme sur l'ensemble du champ géométrique de l'optique collectrice (250 microns environ définis par le diaphragme D, voir fig. I. 1). Mais cette uniformité devient particulièrement nécessaire lorsque l'on entreprend des analyses en profondeur de l'échantillon, c'est-à-dire lorsque l'on examine les variations de la composition de l'échantillon au fur et à mesure de son érosion par les ions primaires.

Nous avons choisi de "balayer" électriquement un faisceau de faible étendue sur une aire nettement plus importante (0,7 × 0,7 mm) que le champ. On évite ainsi les mécanismes d'ionisation directe par effet chimique (voir III. 2) qui peuvent prendre naissance sur les bords de la zone bombardée.

Les tensions électriques en dents de scie appliquées aux plaques de balayage situées en amont de la lentille L_3 (figure I, 2) ne sont pas égales car l'inclinaison de la direction de bombardement accroît naturellement l'aire bombardée dans la direction horizontale [x] :

	Période	Amplitude
Balayage horizontal	0,4 ms	40 V environ
Balayage vertical	0,015 ms	80 V environ

[x] Les déflexions des faisceaux d'ions s'effectuent dans un plan horizontal, plan de symétrie de l'appareillage.

Ces tensions électriques appliquées à des plaques de 20 mm de longueur et distantes de 8 mm suffisent à défléchir le faisceau d'ions primaires accélérés sous V = 10 000 V. Des tensions continues sont éventuellement superposées à ces tensions variables pour parfaire l'alignement électrique du faisceau. Le réglage du centrage est effectué en supprimant successivement le balayage dans la direction correspondante, le faisceau décrit alors un petit segment de droite que l'on centre sur l'axe de l'optique collectrice en jouant sur les tensions continues. Nous évitons d'ailleurs d'appliquer une tension continue sur les plaques de balayage horizontal, en ajustant la "profondeur" de l'objet ; cette méthode offre l'avantage de conserver d'une expérience à l'autre les conditions de collection des ions secondaires, en supposant que l'axe du faisceau primaire demeure fixe. Dans le cas où l'on effectuerait le centrage par une tension continue, il serait possible de compenser électriquement les variations de la distance de l'objet à la face de la lentille à immersion ("profondeur"),ce qui modifierait la collection des ions secondaires ; de plus, l'angle d'incidence des ions primaires sur la cible serait également modifié.

C) Rotation de l'échantillon

Nous avons effectué un grand nombre d'expériences sur des échantillons monocristallins au cours desquelles nous avons eu besoin de modifier l'orientation de la direction de bombardement par rapport au réseau cristallin de l'échantillon. Ce mouvement est obtenu en tournant progressivement l'échantillon autour de l'axe de l'optique collectrice (voir figure I. 3).

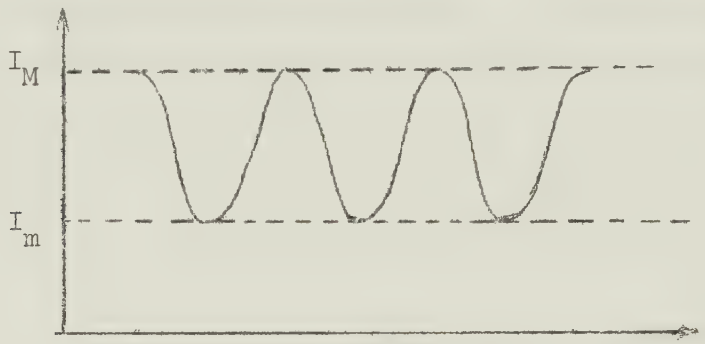
De cette façon, nous examinons les variations du rendement d'émission ionique lorsque l'axe du faisceau primaire décrit le cône de demi-angle au sommet θ sans modifier aucunement les conditions de collection des ions secondaires.

Le spectrographe de masse permet d'isoler l'espèce ionique dont on relève les variations d'intensité $I = f(\Psi)$ lorsque l'azimut Ψ du plan d'incidence varie (voir figure).

En pratique la courbe $I = f(\Psi)$ est enregistrée directement sur un enregistreur XY dont l'entrée Y est reliée au dispositif de mesure des courants secondaires et dont l'entrée X est portée à une tension proportionnelle à la valeur de Ψ (la rotation de l'échantillon entraîne celle d'un diviseur potentiométrique alimenté par une tension continue fixe).

Les symétries des courbes $I = f(\Psi)$ traduisent directement les symétries du cristal examiné : on observe ainsi une périodicité en Ψ de 90° pour les échantillons d'orientation (100), 180° et 120° pour les échantillons d'orientation respective (110) et (111).

Pour un même échantillon, les courbes obtenues de cette façon varient lorsque l'on modifie les paramètres du faisceau primaire (angle d'incidence, masse et énergie) ou bien la température de l'échantillon. Pour pouvoir comparer les différentes courbes nous introduirons le contraste C défini sur la figure ci-dessous.



$$C = \frac{I_M - I_m}{I_M}$$

La modulation des courants secondaires par les propriétés cristallines de l'échantillon sera d'autant plus importante que ce rapport sera voisin de l'unité.

Réglages préliminaires

Le centrage de l'axe de rotation du porte-objet est un réglage préliminaire important. En effet, les ions secondaires sont collectés au voisinage de l'axe optique de la lentille à immersion alors que la rotation s'effectue autour de l'axe défini par l'ensemble mécanique du porte-objet. Il convient donc d'amener ces deux axes en coïncidence (par un réglage adéquat du mouvement de translation du support d'objet[*]) pour que les ions secondaires examinés dans ces expériences proviennent constamment de la même portion de la surface de l'échantillon. On évite ainsi de recueillir les ions secondaires sur les régions marginales du bombardement (condition nécessaire pour s'affranchir des mécanismes "d'ionisation" directe (voir III. 2) en bombardant une étendue de l'échantillon nettement plus

[*] Ce réglage est facilité par un échantillon auxiliaire réalisé à cet effet : pastille de laiton ajustée dans le porte-objet au centre mécanique de laquelle se trouve un cylindre de 0,1 mm de diamètre en aluminium.

importante que le champ imagé par l'optique collectrice.
Durant ce mouvement de rotation l'étanchéité au vide est obtenue par un joint torique en viton à écrasement "limité". Une lubrification permet de réduire les arrivées d'air dans l'enceinte au cours des expériences.

Deux cavaliers latéraux empêchent la profondeur de l'objet (distance à la face de la lentille à immersion) de varier sous l'effet de l'élasticité du joint torique, lorsque la baïonnette de fixation du bloc porte-objet ne se trouve plus enclenchée.

I. 4. Description de quelques améliorations

A) Trajectoires des ions secondaires dans le prisme magnétique

Les optiques corpusculaires situées de part et d'autre du prisme magnétique d'analyse des ions secondaires sont centrées mécaniquement sur les centres des faces d'entrée et de sortie de ce prisme.

Le champ de fuite de cet aimant défléchit le faisceau d'ions avant l'entrée dans l'entrefer et modifie donc l'incidence du faisceau sur la face d'entrée (voir fig. I. 4) ; un effet analogue se produit à la sortie.

Il en résulte que l'axe du faisceau émergent ne coïncide pas avec l'axe mécanique du multiplicateur et le centre des lames de sélection ; par conséquent, on ne détecte plus sur le multiplicateur tous les ions secondaires qui ont traversé la fente de sélection. Pour éviter cet inconvénient, nous avons incliné au montage, de 0,5° d'angle environ, la pièce mécanique située à la sortie du prisme ; l'alignement est obtenu pour des trajectoires dans l'aimant définies par le rayon R' légèrement supérieur au rayon théorique R. Mais il résulte de cette correction que les trajectoires des ions secondaires sortent de la zone centrale de l'entrefer ce qui n'est pas sans inconvénient sur la qualité de la focalisation (4).

Pour éviter ces inconvénients il aurait été préférable de décaler symétriquement en translation les axes d'entrée et de sortie en ajustant au besoin l'inclinaison des faces du prisme magnétique. Cette dernière solution a été retenue lors de la modification du montage de l'appareil, effectuée pour la mise en place de l'analyseur électrostatique (voir Ch. I, seconde partie).

B) Elimination des particules neutres

Les ions secondaires dont la masse ou l'énergie ne correspond pas au réglage du champ magnétique sont éliminés par les lames de sélection; certains viennent frapper également la paroi de l'enceinte à vide dans l'entrefer de l'électro-aimant. Les ions sont neutralisés en grande partie au cours de ce choc ; mais une part non négligeable de ces particules conserve des énergies cinétiques importantes et une certaine fraction des ions ainsi neutralisés se dirige suivant l'axe du système de détection de l'analyseur. Si les particules neutres ne sont pas détectées au niveau du cylindre de Faraday, il n'en est pas de même lorsque l'on utilise le multiplicateur car le bombardement de la première dynode par des atomes neutres d'énergie suffisante donne naissance à des électrons secondaires dont le courant est amplifié par les dynodes suivantes. Il apparaît ainsi un fond continu variable qui fausse les mesures (fig. I. 5).

Nous avons éliminé ces atomes neutres en utilisant un secteur muni d'une multitude de chicanes inclinées disposées sur la face convexe de la pièce mécanique située dans l'entrefer (nous nous sommes assurés de l'amélioration obtenue, en éliminant le faisceau d'ions isolé par les lames de sélection, au moyen d'une tension appliquée sur le cylindre de Faraday).

C) Couplage magnétique entre aimants

Une partie du champ de fuite de l'aimant de filtrage des ions primaires est canalisé par la culasse de l'électro-aimant d'analyse du faisceau secondaire et inversement une partie du champ de fuite de l'aimant d'analyse traverse la culasse de l'aimant de filtrage primaire. Il résulte de ces couplages magnétiques qu'un balayage en masse de l'aimant secondaire modifie le réglage de la déflexion primaire et, par là, la densité de bombardement de la cible ; et de même lorsque l'on change la nature des ions primaires il faut corriger le réglage du spectrographe d'analyse.

Pour éliminer cet effet qui cause de grandes difficultés expérimentales, la méthode idéale consisterait à asservir chaque électro-aimant en champ magnétique, mais ce procédé nécessiterait des sondes à grande sensibilité et totalement indépendantes des fluctuations de température. C'est une solution onéreuse et assez difficile à mettre en oeuvre. La solution provisoirement adoptée consiste à compenser le couplage magnétique. Pour cela on enroule autour de la culasse de l'aimant primaire une bobine alimen-

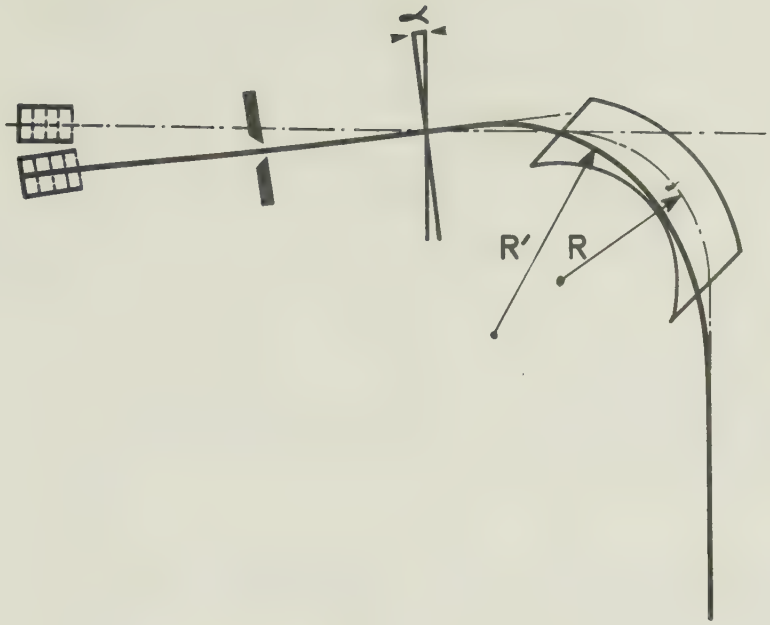


Fig. I - 4: Déflexion du faisceau d'ions secondaires par le champ de fuite

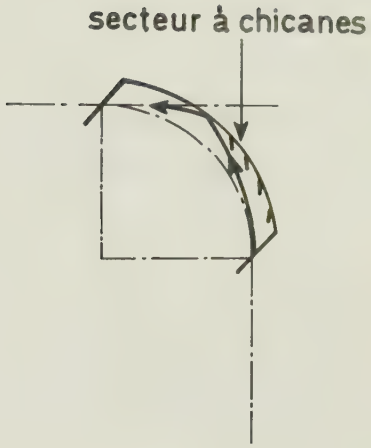


Fig. I - 5: Neutralisation des ions secondaires

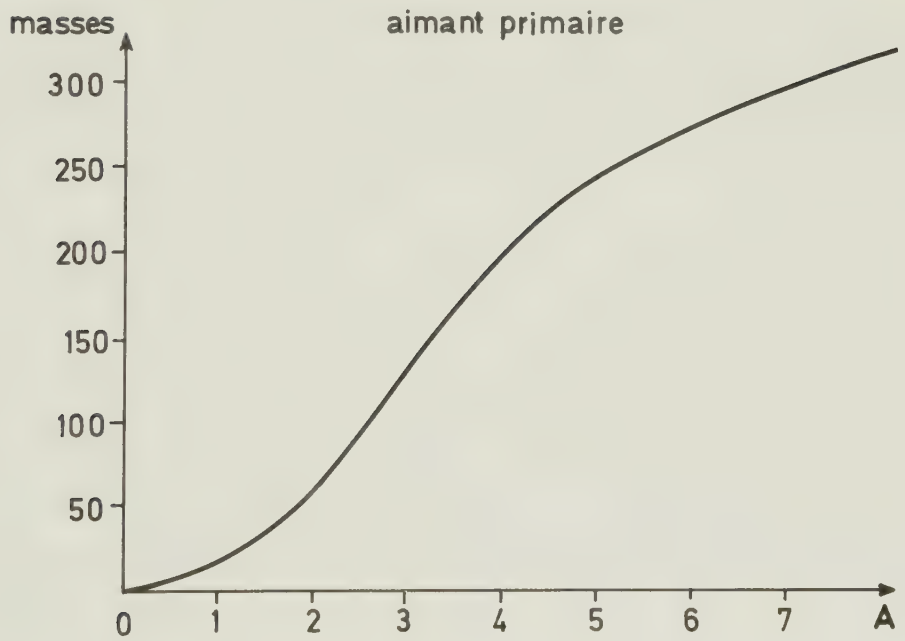


Fig. I - 6: Etalonnage de la déflexion des ions primaires

tée par le courant qui traverse l'électro-aimant secondaire. Le nombre de spires est ajusté expérimentalement de telle sorte, par exemple, qu'une augmentation de flux, résultant d'un accroissement du courant dans l'électro-aimant secondaire, soit compensée par l'accroissement de flux, de signe opposé, produit par la bobine auxiliaire. De cette façon il est possible de conserver une densité de bombardement constante, alors qu'auparavant un balayage d'une quinzaine de masses sur le prisme secondaire éliminait totalement le faisceau primaire.

Mais cette solution n'est acceptable que dans la mesure où l'hystérésis qui apparaît au cours de ces balayages a une influence négligeable, et aussi dans la mesure où l'on n'aborde pas un domaine où l'aimant est saturé.

D) Etalonnage et masse des prismes magnétiques

La perméabilité du fer doux qui constitue les aimants est loin d'être constante notamment lorsque l'on approche de la saturation. Donc si le champ magnétique doit rester proportionnel à la racine carré de la masse des ions à défléchir, il n'en est de même des courants d'excitation des électro-aimants que dans le domaine des faibles champs magnétiques.

Dans le cas des ions secondaires il est souvent facile de s'assurer du réglage du prisme magnétique d'analyse en utilisant différents échantillons métalliques. La comparaison des intensités des différents isotopes permet de se repérer rapidement.

Dans le cas des ions primaires le réglage correspondant serait obtenu en changeant le gaz ionisé dans le canon. Mais il est difficile de trouver un gaz plus lourd que le xénon. Nous avons donc effectué le relevé de la courbe de magnétisation de cet électro-aimant $B = f(I)$. La masse des ions primaires défléchis, pour une excitation donnée, se déduit facilement de la courbe $B^2 = f(I)$ puisque l'ordonnée est proportionnelle à la masse des ions primaires (voir fig. I. 6). Les valeurs expérimentales concordent bien avec ce relevé.

Deuxième partie : Transformation de l'appareillage

Les modifications de l'appareillage expérimental ont consisté d'une part à disposer un déflecteur électrostatique à la sortie du prisme magnétique pour améliorer la séparation en masse et en énergie des ions secondaires, et à remplacer d'autre part la source d'ions initiale par un duoplasmatron à transfert de charge.

I. 5. Analyseur électrostatique

A) Introduction

Comme nous l'avons indiqué, la séparation en masse obtenue par le prisme magnétique seul n'est pas parfaite à cause de la dispersion importante des énergies initiales des ions secondaires. Dans une autre version du microanalyseur ionique, le filtrage des ions secondaires est effectué par un double prisme magnétique associé à un miroir électrostatique dont la cathode est portée à un potentiel voisin du potentiel de l'objet (2). Ce miroir joue le rôle d'un filtre en énergie "passe-bas", les ions lents sont réfléchis alors que les ions rapides viennent heurter l'électrode de répulsion et disparaissent du faisceau. Le contre-champ qui existe dans le miroir a été utilisé pour relever la distribution énergétique des ions secondaires de faible énergie avec suffisamment de précision pour mesurer les différences des travaux de sortie des divers échantillons analysés (5).

Mais ce montage ne conduit pas à une séparation en masse totale, puisque les ions secondaires formés en avant de la cible et qui présentent de ce fait un déficit d'énergie (6) sont toujours réfléchis. De plus, les relevés de distribution énergétique ne peuvent pas être étendus dans la gamme des énergies initiales élevées. Nous étudierons par ailleurs les mécanismes d'ionisation retardée de ces particules éjectées à l'état neutre, ionisation qui résulte de réactions de transfert d'excitation ou de désexcitation de particules métastables et qui s'effectue à plus ou moins grande distance de la surface de l'échantillon (voir V).

Un dispositif de filtrage en énergie passe-bande présente l'avantage de permettre un choix précis de l'énergie des particules sans qu'il y ait possibilité d'interférence entre les ions de nombre atomique voisin. Pour améliorer la résolution en énergie, nous avons utilisé un montage où les déflexions des prismes, magnétique et électrostatique, s'ajoutent alors que dans les dispositifs utilisés fréquemment en spectrographie de masse pour obtenir une double focalisation angulaire et énergétique des ions, la dispersion en énergie donnée par le prisme magnétique est compensée par celle du prisme électrostatique.

Cette association d'un analyseur électrostatique au prisme magnétique présente aussi un grand intérêt dans les observations directes de la répartition spatiale des éléments dans l'échantillon. En effet, en réduisant la bande passante énergétique, on réduit les aberrations chromatiques de la lentille à émission de sorte que les images devraient être de meilleure qualité. Il est également possible d'examiner des images formées par des ions émis avec des énergies initiales situées dans la gamme des énergies élevées (10, 50, 100 eV .....). Il s'ouvre ainsi des perspectives intéressantes pour les études sur le contraste et la finesse des images et les mécanismes d'émission ionique.

B) Description du montage

1) Propriétés optiques du déflecteur sphérique

Nous avons utilisé un prisme électrostatique constitué par un secteur de condensateur sphérique donnant une déflexion de 90°. Les propriétés optiques d'un secteur de condensateur sphérique ont été étudiées par d'autres auteurs (7, 8). Nous ne rappellerons donc que très brièvement les principaux résultats.

Entre les armatures sphériques de rayon R_1 et R_2 et de centre Ω aux potentiels V_1 et V_2, règne un champ électrique de symétrie centrale. A l'aplomb des armatures, la distribution des surfaces équipotentielles est perturbée. Toutefois, si des diaphragmes convenablement placés limitent l'extension du champ électrique hors de la région entre-armatures, on peut admettre qu'à l'entrée et à la sortie du déflecteur on passe rapidement d'une région de champ nul à une région où le champ électrique a la symétrie et la valeur qu'il aurait si les armatures n'étaient pas coupées.

Dans ces conditions, on montre que des ions accélérés sous une tension U peuvent suivre une trajectoire circulaire de rayon ρ et de centre Ω si les tensions V_1 et V_2 sont ajustées de façon que ces ions se trouvent sur la même équipotentielle à l'extérieur et à l'intérieur du déflecteur et si naturellement l'intensité du champ est suffisante pour que la force électrique équilibre la force centrifuge. Cette trajectoire circulaire se trouve dans un plan qui est le plan radial ; le cercle et les tangentes, qui le prolongent, à l'entrée et à la sortie, constituent l'axe optique du système. On montre alors que l'image gaussienne d'un point quelconque de l'axe $A\Omega$ se trouve en A', intersection de l'axe de sortie avec la droite A (voir fig. I. 7). Cette propriété résulte de la symétrie de révolution du montage autour de l'axe $A\Omega A'$. Le système est stigmatique pour tout couple de points A et A' définis comme précédemment[x]. On montre que ce stigmatisme s'étend au premier ordre pour tous les couples de points B et B' voisins des axes. Les foyers sont situés à l'aplomb des faces d'entrée et de sortie et les points C_1 et C_2 situés à la distance ρ des foyers sont les points antiprincipaux du système, nous y placerons l'image de la pupille d'éclairement (cross-over) de l'image ionique de l'échantillon.

Rappelons de même les propriétés dispersives du déflecteur électrostatique :

Lorsqu'on modifie l'énergie des particules dirigées suivant l'axe d'entrée, l'ensemble des rayons émergents semble pivoter autour du point $\emptyset$ situé à l'intersection des axes d'entrée et de sortie. Le point $\emptyset$ coïncide donc avec la "focale achromatique" du déflecteur.

Si l'on place le cross-over d'entrée au niveau du point antiprincipal C_1, on montre que la dispersion δ dans le plan de son conjugué C_2 vaut $2\Delta\rho$; $\rho + \Delta\rho$ est le rayon de la trajectoire circulaire qui serait suivie par des ions dirigés parallèlement à l'axe d'entrée et à une distance $\Delta\rho$ de celui-ci et dont la variation relative $\Delta E_c/E_c$ d'énergie cinétique est telle que $\Delta E_c/E_c = \Delta\rho/\rho$.

Comme $E_c = ne\mathcal{U} = (U + \frac{\mathcal{U}}{n})\, ne$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta}{n(U + \frac{\mathcal{U}}{n})}$$

---

[x] Ce résultat n'est pas valable dans le cas des prismes magnétiques à champ uniforme, le stigmatisme n'est obtenu que pour deux couples de points bien définis sur l'axe.

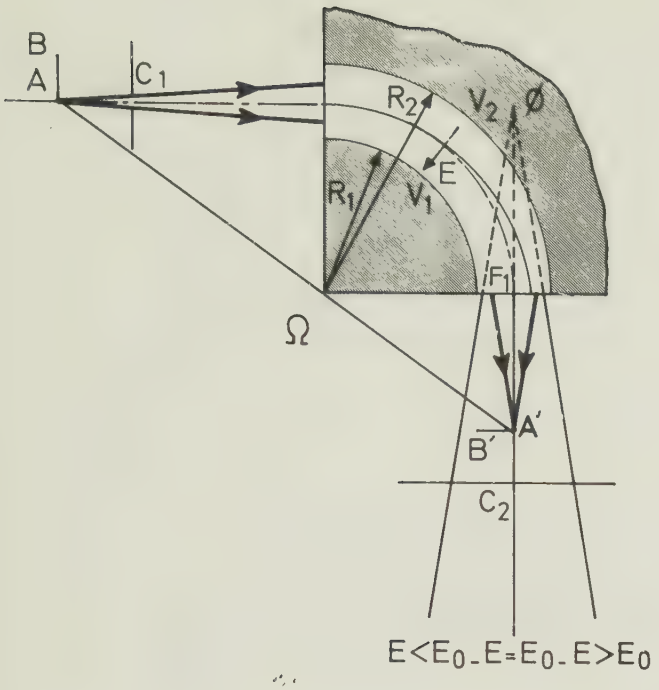


Fig. I - 7: Propriétés optiques du déflecteur électrostatique

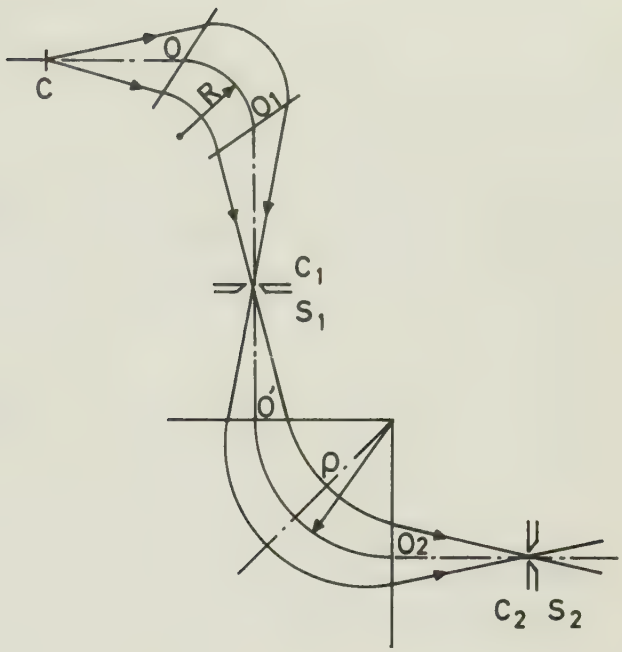


Fig. I - 8: Association du prisme magnétique et prisme électrostatique

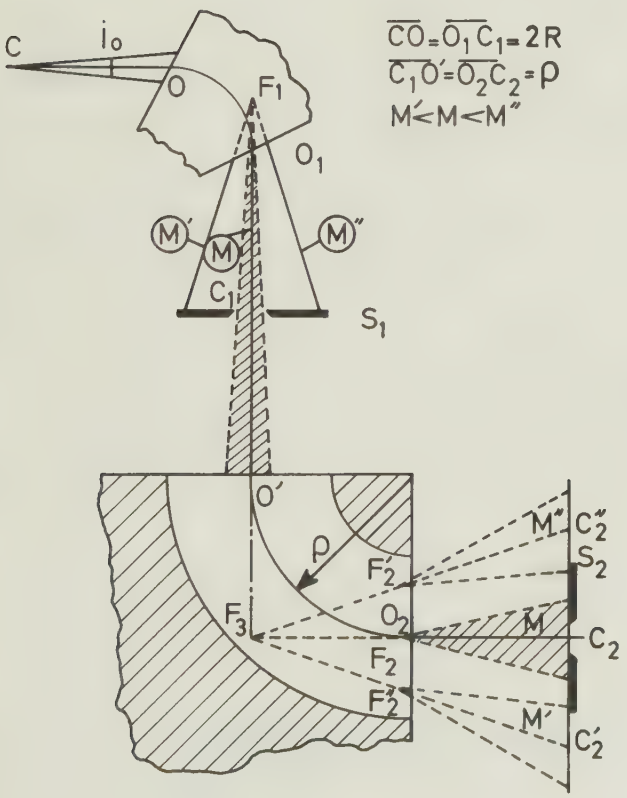


Fig. I - 9: Propriétés optiques de l'association

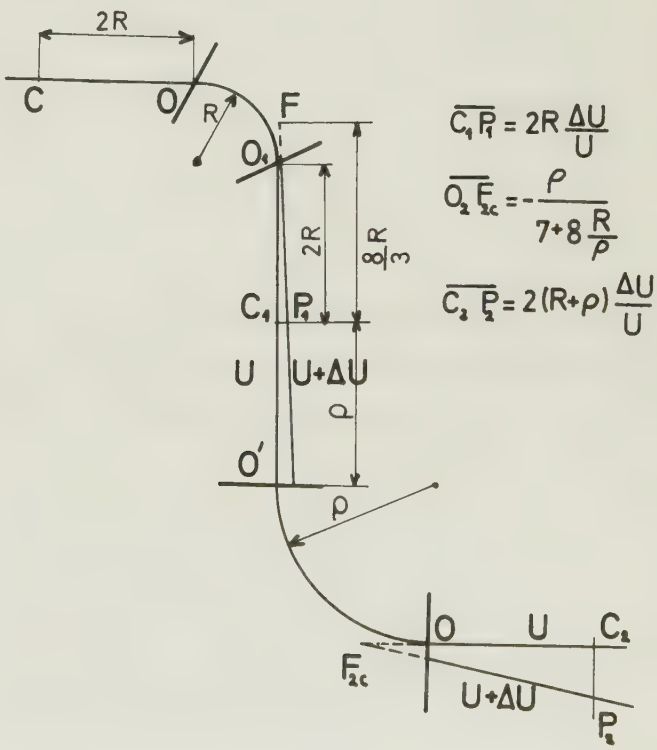


Fig. I - 10: Dispersion du montage

où Δ est la variation d'énergie initiale des ions autour de φ (en électron - volts)

$$\delta = 2\rho \frac{\frac{\Delta\varphi}{n}}{U + \frac{\varphi}{n}}$$

Si l'on définit la bande passante comme étant l'intervalle d'énergie tel que les ions dont l'énergie correspond aux bornes de l'intervalle voient leur intensité divisée par deux, une fente de largeur ℓ limite une bande passante $\Delta\varphi$ telle que

$$\Delta\varphi = n \frac{\ell}{2\rho} (U + \frac{\varphi}{n})$$

Le rayon de déflexion du prisme électrostatique utilisé vaut ρ = 200 mm. Le réglage de la largeur de la fente de sélection dépend du diamètre d du diaphragme de contraste et des aberrations d'ouverture du prisme ; lorsque

$$\frac{\varphi}{n} \ll U \quad ; \qquad \Delta\varphi \sim \frac{\ell}{2} U.n$$

D'où :

d= 400 µm $\quad \ell$ = 0,6 mm $\quad \begin{cases} \Delta\varphi_o = 6 \text{ V} & \text{si } U = 4000 \text{ V} \\ \Delta\varphi_o = 0{,}75 \text{ V} & \text{si } U = 500 \text{ V} \end{cases}$

d= 200 m $\quad \ell$ = 0,4 mm $\quad \begin{cases} \Delta\varphi_o = 4 \text{ V} & \text{si } U = 4000 \text{ V} \\ \Delta\varphi_o = 0{,}5 \text{ V} & \text{si } U = 500 \text{ V} \end{cases}$

dans le cas où n = 1.

Dans le cas où $\frac{\varphi}{n}$ n'est pas petit devant U, il peut y avoir une variation appréciable de $\Delta\varphi$. Par exemple ℓ = 0,4 mm, la bande passante énergétique devient pour des ions de 1000 eV d'énergie cinétique initiale

$\Delta\varphi(1000) = 1{,}5$ V si U = 500 V

$\Delta\varphi(1000) = 5$ V si U = 4000 V

Il faudra donc tenir compte de ces variations surtout pour les faibles valeurs de U.

2) Association du prisme magnétique et du prisme électrostatique

Le prisme électrostatique a été disposé à la sortie du prisme magnétique. Cette disposition est dictée par des considérations d'ordre pratique car elle réduit les intensités des faisceaux qui sont admis dans le déflecteur et diminue ainsi l'importance de la pulvérisation et de la contamination qu'ils produisent. Mais, un montage inverse aurait été également possible en principe.

Le montage est représenté sur la figure I. 8. En C se trouve le diaphragme d'ouverture au niveau duquel la lentille à immersion focalise l'image de la pupille d'éclairement de l'objet ; le prisme magnétique donne de C une image ponctuelle située en C_1 où l'on dispose la première fente de sélection S_1. Le déflecteur électrostatique donne de C_1 une image en C_2 où l'on dispose la seconde fente de sélection S_2. Le grandissement suivant la direction radiale des pupilles d'éclairement reste égal à l'unité

$$CO = O_1C_1 = 2R$$

$$C_1O' = O_2C_2 = \rho$$

Examinons un ensemble de trajectoires d'ions de masses et d'énergies différentes dirigées initialement suivant l'axe CO. Après traversée du prisme magnétique cette trajectoire se trouve "décomposée" en un éventail dont le sommet est la focale achromatique F_1 et dont les branches sont des trajectoires correspondant chacune à une quantité de mouvement donnée.

La quantité de mouvement des ions admis dans le déflecteur électrostatique est comprise entre deux limites qui dépendent de la largeur de la fente S_2 et de la valeur du champ magnétique qui règne dans l'entrefer.

Sur la figure I. 9, nous avons supposé, pour simplifier que le faisceau issu de l'objet comportait des ions de trois masses M, M' et M" voisines telles que $M' < M < M"$. Lorsque la déflexion magnétique est centrée sur les ions de masse M émis avec de faibles vitesses initiales et dont l'énergie vaut eU, les ions admis dans le déflecteur électrostatique sont situés dans le pinceau de sommet F_1 hachuré sur la figure I. 9.
Ils comportent donc :

. des ions de masse M dispersés de $\pm$ eδ U autour de la valeur eU de leur énergie cinétique

. des ions de masse M' et M" dispersés de $\pm$ $e\delta_1 U$ autour des valeurs respectives $e(U + \Delta U')$ et $e(U + \Delta U")$ de leur énergie cinétique $\Delta U' > 0$, $\Delta U" < 0$ puisque $M' < M < M"$.

L'image de C_1 fournie par le prisme électrostatique est située en C_2 pour les ions (M, U) alors qu'elle se trouve respectivement en C_2' et C_2'' pour les ions (M', U + ΔU') et (M", U + ΔU"). De plus les ions (M, U $\pm$ δ_1U) s'étalent maintenant suivant un éventail de sommet F_2 (alors que les sommets correspondants pour les ions de masse M' et M" seraient F_2' et F_2''.

En C_2 on place une fente S_2 qui isolera un faisceau de trajectoires parcourues par des ions tels que (M, U $\pm$ δ_2U). Comme la dispersion du prisme électrostatique s'ajoute à celle du prisme magnétique, l'éventail des trajectoires de sommet F_2 est plus ouvert sans que l'image gaussienne du diaphragme placée en C soit agrandie ; la fente S_2 peut prélever une bande d'énergie $2e\,\delta_2 U$ inférieure à $2e\,\delta_1 U$.

En contrepartie, l'étalement accru de chaque masse ne permet pas d'accroître la résolution en masse jusqu'à un nombre de masse qui dépend des paramètres de filtrage (diamètre de la pupille d'éclairement, largeur de la fente placée en S_1); mais pour les masses résolues, la séparation sera complète.

3) Dispersion du montage complet

Examinons d'abord la position de la focale chromatique de l'association des prismes magnétique et électrostatique. Considérons les trajectoires (1) et (2) de deux particules de même masse M accélérées respectivement par des tensions U et U + ΔU et dirigées initialement suivant l'axe d'entrée CO du prisme magnétique. Nous supposons que les déflexions sont réglées de façon telle que la trajectoire (1) soit confondue avec les axes O_1O' et O_2C_2.

La trajectoire (2) à la sortie du prisme magnétique semble provenir de la focale chromatique F_1c du prisme magnétique. On montre que $\overline{F_1cO} = \frac{2R}{3}$.

Le calcul montre que la focale chromatique du système complet sera située en F_2c tel que $\overline{O_2F_2c} = -\frac{\mathcal{O}}{7 + \frac{8R}{\rho}}$ et que la dispersion au niveau

de C_2 est donnée par l'expression

$$\overline{C_2P_2} = 2(R + \rho)\,\frac{\Delta U}{U}$$

Ou encore, en faisant intervenir directement les énergies initiales exprimées en électron-volts :

$$\overline{C_2P_2} = 2(R + \rho)\,\frac{\frac{\Delta\varphi}{n}}{U + \frac{\varphi}{n}}$$

On en déduit la bande passante lorsque la largeur de la fente en C_2 est égale à ℓ_2 et que la fente en C_1 est assez ouverte pour que notre convention sur la bande passante reste valable

$$\Delta\varphi_2 = n\,\frac{\ell_2}{2(R+\rho)}\,\left(U + \frac{\varphi}{n}\right)$$

En plaçant convenablement l'image ionique initiale de l'objet, on peut obtenir une image située en F_2c, l'image filtrée est alors achromatique. Nous ne nous étendrons pas plus sur les autres propriétés optiques de ce montage. Signalons que les images obtenues sont de bonne qualité (résolution meilleure que le micron au centre de l'image), mais qu'elles présentent toutefois un astigmatisme de champ qui résulte d'une inclinaison importante du plan de l'image par rapport à l'axe optique.

C) Potentiel appliqué au déflecteur sphérique

1) On montre par le théorème de Gauss que le champ électrique et le potentiel dans un condensateur sphérique sont de la forme :

$$|\vec{\mathcal{E}}(r)| = \frac{A}{r^2} \qquad\qquad v(r) = \frac{A}{r} + B$$

---

x

Cette valeur de R est différente du rayon prévu par la construction initiale du prisme magnétique. Ceci provient de l'influence des champs de fuite magnétique qui défléchissent le faisceau bien avant la traversée des faces du prisme. Pour maintenir le faisceau dans la région centrale de l'entrefer, nous avons été conduits à décaler vers l'extérieur de 8 mm les axes des optiques situés de part et d'autre du prisme.

A et B sont des constantes qui dépendent des tensions appliquées aux électrodes et du choix de l'origine des potentiels.

Exprimons que des ions de charge électrique e et de masse M accélérés sous une tension électrique U décrivent une trajectoire circulaire égale au rayon moyen ρ (condition qui évite de faire passer le faisceau à proximité des électrodes).

$$e = \frac{Mv^2}{\rho} \qquad \text{avec} \qquad \rho = \frac{R_1 + R_2}{2}$$

Or $$2eU = Mv^2$$

v représente la mesure de la vitesse des ions d'où

$$\frac{A}{\rho^2} e = \frac{2eU}{\rho} \qquad \text{soit} \qquad A = 2U\rho$$

en choisissant comme origine des potentiels la masse de l'appareil et non le potentiel de la source d'ions (objet)

$$U = \frac{A}{\rho} + B = 0 \qquad B = -2U$$

d'où $$V(r) = 2U \left(\frac{\rho}{r} - 1\right)$$

Le potentiel de polarisation des électrodes s'en déduit :

$$V_1 = U \frac{R_2 - R_1}{R_1}$$

$$V_2 = -U \frac{R_2 - R_1}{R_2}$$

On peut aussi exprimer V_1 et V_2 en fonction de la tension totale U appliquée aux bornes du déflecteur

$$V_1 - V_2 = U$$

$$\frac{V_1}{-V_2} = \frac{R_2}{R_1}$$

D'où

$$V_2 = - \mathcal{V} \frac{R_1}{R_2 - R_1}$$

$$V_1 = + \mathcal{V} \frac{R_2}{R_2 - R_1}$$

2) Examinons maintenant le cas des ions de charge ne émis avec des énergies initiales $e\varphi$ non nulles. Ces particules seront défléchies comme les ions de charge e et d'énergie eU si le champ $\mathcal{E}'_o(\rho)$ satisfait à la relation :

$$\frac{Mv^2}{\rho} = ne\mathcal{E}_o$$

Or

$$\frac{1}{2} Mv^2 = (\varphi + nU)\, e \qquad \text{d'où}$$

$$\mathcal{E}'_o = \frac{2}{\rho} \left(\frac{\varphi}{n} + U\right)$$

Il résulte de cette relation que des particules émises sans énergie initiale ($\varphi = 0$) seront défléchies pour les mêmes valeurs du champ électrique $\mathcal{E}$ et donc des tensions V_1 et V_2 appliquées aux électrodes quelle que soit leur charge électrique ; c'est une propriété bien connue de tous les systèmes purement électrostatiques.

Mais les particules émises avec des énergies initiales ne seront détectées en sortie du déflecteur que si les tensions appliquées aux électrodes sont :

$$V'_1 = V_1 \frac{\frac{\varphi}{n} + U}{U}$$

$$V'_2 = V_2 \frac{\frac{\varphi}{n} + U}{U}$$

valeurs différentes de V_1 et V_2 c'est-à-dire

$$V'_1 = U \frac{R_2 - R_1}{R_1} \frac{\frac{\varphi}{n} + U}{U}$$

$$V'_2 = - U \frac{R_2 - R_1}{R_2} \frac{\frac{\varphi}{n} + U}{U}$$

valeurs qui dépendent à la fois de n et de U et bien entendu de φ.

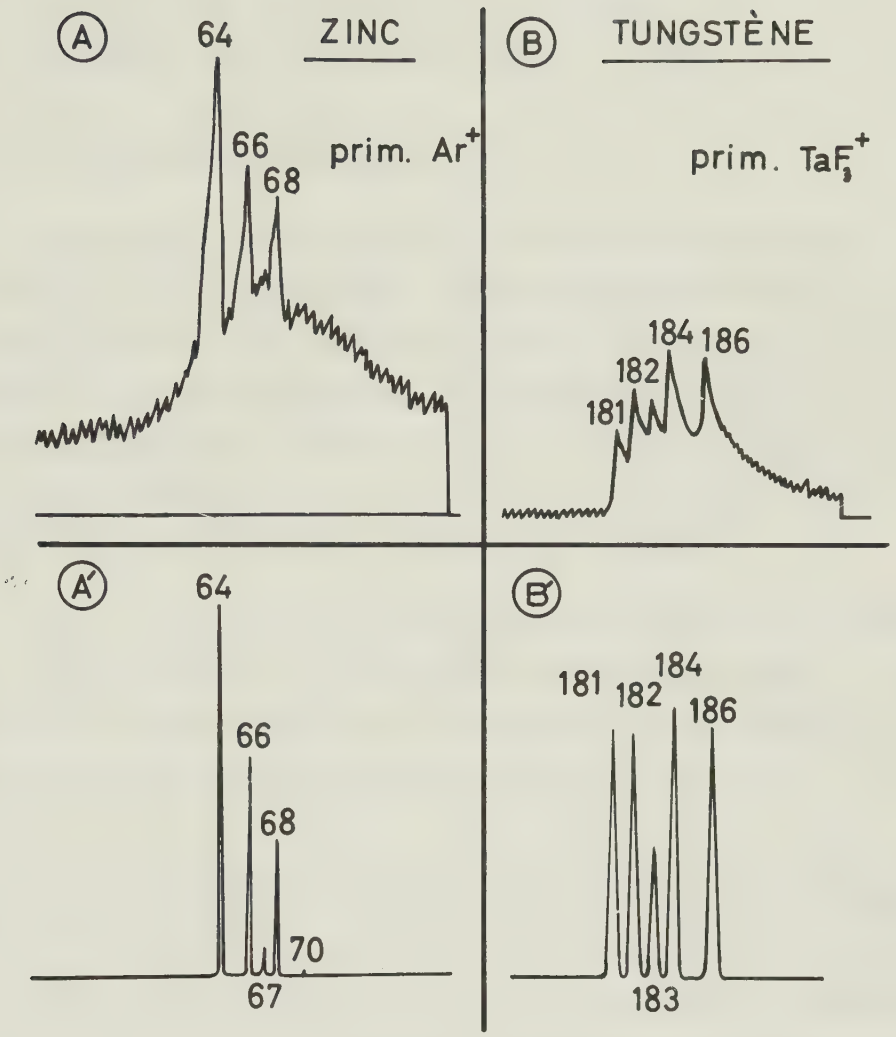


Fig. I - 11: Exemple de l'amélioration de la séparation

A et B : Spectre du zinc et du tungstène obtenu avec le prisme magnétique seul

A' et B' : Spectres obtenus en utilisant l'analyseur électrostatique. Les abondances isotopiques coïncident très bien avec les valeurs fournies dans les tables

On constate l'amélioration des résultats en éliminant les ions émis avec une certaine énergie cinétique initiale (cas du tungstène) ou les particules ionisées à grande distance de la cible (cas du zinc).

Il convient de remarquer que l'association du prisme magnétique et du déflecteur électrostatique ne permet pas de séparer des particules qui ont le même rapport $\frac{M}{n}$. Cette dernière éventualité pourrait être observée par exemple sur un échantillon de magnésium contenant du carbone : $^{24}Mg^{++}$, et $^{12}C^{+}$ sont détectés simultanément, mais dans ce cas on pourrait lever l'ambiguïté par les isotopes ^{25}Mg ou ^{26}Mg.

D) Réalisation du déflecteur

La déflection du faisceau d'ions suivant un rayon égal à 200 mm est obtenue par deux électrodes sphériques concentriques distantes de 15 mm, de rayons respectifs R_1 = 192,5 mm et R_2 = 207,5 mm. Deux diaphragmes métalliques reliés au potentiel de la masse ont été placés à 4 mm en avant des faces théoriques d'entrée et de sortie du prisme pour définir avec précision la géométrie du champ de fuite. Il s'agit de diaphragmes curvilignes allongés de 6 mm de largeur et de 12 mm de longueur.

Par une méthode qui a été exposée par ailleurs (9) nous avons déterminé expérimentalement la position du conjugué du point C_1 et les intersections des focales radiales et axiales du prisme magnétique seul et de l'association du prisme magnétique et du déflecteur électrostatique.

Les alimentations électriques des électrodes sont des alimentations calibrées de référence à haute stabilité. La tension de polarisation de l'objet est également très stable, mais son affichage n'est pas aussi fidèle. Ces écarts s'ajoutent aux effets du champ de fuite du déflecteur électrostatique et entraînent de légères différences entre les tensions théoriques et les tensions expérimentales appliquées sur le déflecteur. Nous avons déterminé ces valeurs avec une source d'ions thermo-ionique, qui fournit des ions sodium à partir d'un alumino-silicate, avec une très faible énergie initiale et une très faible distribution énergétique.

U	V_1 th en V	V_2 th en V	V_1 exp en V	V_2 exp en V
2000 V	144,58	155,84	145,7	155,5
3000 V	216,87	233,77	218,00	233,10
3800 V	274,70	296,10	274,400	294,61
4000 V	289,16	311,69	291,070	313,10

Nous avons choisi comme référence

$$U = 4000\ V \qquad \begin{matrix} V_1 = 291{,}070\ V \\ V_2 = 313{,}100\ V \end{matrix}$$

Car c'est pour les grandes valeurs de U que l'énergie initiale des ions a le moins d'influence. Mais il faut remarquer que le calibrage absolu précis des distributions énergétiques est délicat.

Nous avons déduit de ces valeurs les tensions V_1 et V_2 qui sont utilisées dans nos expériences suivant les valeurs de U, φ et n. Lorsque l'émission résulte d'un bombardement ionique primaire nous avons pris comme référence l'énergie la plus probable d'émission des ions secondaires (3) en ajustant la tension U sur les valeurs de V_1 et V_2 pour corriger ainsi les différences entre la tension réelle U et la tension affichée.

A titre d'exemple les figures I. 11 et I. 12 montrent l'amélioration de la séparation en masse obtenue jusqu'au tungstène.

Nouvelle source d'ions

Les ions primaires ne sont pas ionisés directement dans la source d'ions proprement dite : un duo-plasmatron produit un faisceau d'ions hélium et d'atomes neutres excités ; les particules primaires sont ionisées dans une chambre à basse pression située en aval de ce duo-plasmatron par des réactions de transfert de charge et de transfert d'excitation (10) :

$$He^+ + Ar \rightarrow He + Ar^+$$

$$He^*_{(m)} + Ar \rightarrow He + Ar^+$$

Ce type de source permet d'ioniser des gaz ou des vapeurs métalliques qu'il serait difficile d'ioniser directement dans un simple duo-plasmatron (oxygène, vapeurs métalliques ....).

En admettant dans la chambre, par exemple, de l'hexafluorure de soufre SF_6 nous avons obtenu des ions SF^+, SF_2^+, SF_3^+ et SF_5^+ . Mais surtout, nous avons montré que lorsque du tantale ou du tungstène se trouvent dans cette chambre, il se constitue des fluorures volatils qui sont également ionisés et qui donnent des ions du type $Ta(F_n)^+$ et $W(F_n)^+$. On peut également les produire directement en introduisant dans la chambre un fluorure volatil

par exemple WF_6. On a alors une production plus élevée d'ions riches en fluor, par exemple WF_5^+.

Le seul inconvénient de cette source est le débit élevé de gaz qu'elle produit ce qui nous a conduits à réexaminer totalement le pompage de l'optique primaire pour éviter de diriger sur l'objet examiné un flux de particules neutres trop important, en même temps que les ions primaires.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ECHANTILLON SUR LES RENDEMENTS D'EMISSION IONIQUE

II. 1. Introduction

Les rendements de pulvérisation cathodique et d'émission électronique secondaire d'une cible monocristalline bombardée par un faisceau d'ions, dépendent de l'orientation du faisceau incident par rapport aux directions cristallographiques de l'échantillon.

De même, l'examen au micro-analyseur ionique d'un échantillon polycristallin révèle de fortes variations du rendement d'émission ionique d'un grain à l'autre. Lorsque le bombardement se prolonge, il apparaît progressivement un relief à la surface de l'échantillon et l'on constate que les cristallites érodés avec une plus grande rapidité sont les plus émissifs.

Ces variations du rendement de pulvérisation S (défini par le nombre d'atomes éjectés par ion incident) et du rendement d'émission ionique secondaire K (nombre d'ions émis par ion incident) perturbent les analyses par émission ionique secondaire :

. la progression du front de pulvérisation ne s'effectue pas de façon uniforme sur des cibles polycristallines, ce qui gêne fortement l'examen des variations de composition de la cible (analyse en profondeur),

. les variations des rendements de pulvérisation S et des rendements d'émission ionique K pourraient entraîner des modifications de leur rapport τ qui représente le taux d'ionisation des produits éjectés au cours de la pulvérisation [*]. L'analyse quantitative d'échantillons d'alliage par la

---

[*] Si l'arrivée de N ions primaires provoque l'éjection de n_o atomes neutres et n_i ions secondaires d'une espèce donnée on peut écrire :

$$S = \frac{n_o}{N} \quad , \quad K = \frac{n_i}{N} \quad , \quad \tau = \frac{K}{S} = \frac{n_i}{n_o}$$

Il y a autant de taux d'ionisation qu'il y a d'espèces ioniques émises par échantillon ; et pour une espèce donnée, il faudrait définir avec précision la bande passante énergétique expérimentale qui correspond à la mesure de n_i, et même les directions d'émission car les distributions énergétiques et angulaires peuvent dépendre des ions secondaires considérés.

comparaison de leurs émissions ioniques exige que les taux d'ionisation demeurent indépendants de l'orientation cristalline de l'échantillon, s'il en était autrement, l'analyse d'échantillons polycristallins deviendrait quasiment impossible.

Ces variations des rendements de pulvérisation et d'émission ionique secondaire proviennent des changements d'opacité du réseau cristallin de l'échantillon avec la direction de bombardement. Après avoir rappelé quelques résultats relatifs à ces phénomènes, nous examinerons les émissions ioniques secondaires de quelques échantillons monocristallins. Nous nous intéresserons aux différents types d'ions secondaires (ions simples, polyatomiques, polychargés et ions émis avec différentes énergies initiales) pour déterminer s'ils varient de la même manière avec l'orientation cristalline des échantillons monocristallins de métaux purs ou d'alliages métalliques. Nous essayerons également d'établir un parallèle entre les variations des rendements de pulvérisation et d'émission ionique secondaire. Nous étudierons ensuite différents procédés pour réduire l'amplitude de ces effets cristallins soit en agissant sur les caractéristiques du faisceau primaire (masse, énergie, angle d'incidence), soit en modifiant la structure cristalline superficielle par adsorption d'un gaz chimiquement actif à la surface de l'échantillon (chapitre III), soit encore en utilisant des ions primaires polyatomiques (chapitre IV).

II. 2. Quelques rappels

A) Divers auteurs ont examiné sur des échantillons métalliques monocristallins les variations des rendements de pulvérisation S et des rendements d'émission électronique secondaire γ (nombre d'électrons émis par ion incident) lorsque la direction du faisceau incident est modifiée :

. soit en changeant l'azimut du plan d'incidence (rotation dans son plan d'un échantillon bombardé sous incidence oblique),

. soit en modifiant l'angle d'incidence du faisceau par un mouvement de bascule de l'échantillon [x].

---

[x] Dans ce cas, les résultats expérimentaux ne s'interprètent pas de manière aussi directe. Car aux effets d'opacité, se trouvent superposés des effets liés aux conditions de sortie des particules mises en mouvement dans le cristal, conditions qui dépendent de l'orientation de la surface par rapport au faisceau. Il en résulte notamment que le rendement de pulvérisation des cibles polycristallines croît avec l'angle d'incidence θ comme $\frac{1}{(\cos\theta)^{3/2}}$ (33, 34, 35, 36, 37) tant que θ est inférieur à une angle de 60° environ (valeur qui dépend du matériau de la cible et de l'énergie des ions).

Ils ont montré que les rendements de pulvérisation (11 à 21) et les rendements d'émission électronique secondaire (22 à 32) variaient suivant des lois semblables avec l'orientation cristalline de la cible par rapport au faisceau incident [x].

B) Opacité d'un réseau métallique vis-à-vis d'un faisceau primaire

Ces résultats ont été interprétés par les changements d'opacité du cristal vue par les ions incidents.

Considérons les projections d'un réseau sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation en disposant sur chaque noeud des sphères de rayon égal au rayon de collision de sphères dures. Suivant l'orientation de la direction d'observation, les projections qui correspondent aux atomes des différents plans successifs se recouvrent plus ou moins. L'opacité du réseau pour un nombre donné de couches peut être définie par la fraction de la surface occupée par les projections des atomes distincts (13, 22, 25) qui traduit la densité apparente de la projection du réseau cristallin.

Il apparaît évident que, suivant l'orientation de l'échantillon, l'importance des collisions d'un faisceau d'ions [xx] avec les atomes situés dans les couches considérées dépendra directement de cette opacité :

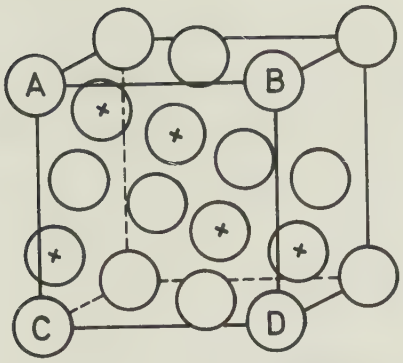
Ces collisions seront moins fréquentes lorsque les projections des différents atomes se recouvriront bien, le réseau est alors "transparent" (c'est le cas en général des directions cristallines simples <100>, <110>.). Mais ces collisions seront plus fréquentes lorsque les projections se chevaucheront moins, le faisceau est alors dirigé suivant une orientation "opaque" (voir fig. II. 1).

Lorsque le faisceau est dirigé suivant un axe transparent il y a une fraction non négligeable des particules incidentes qui effectuent de longs parcours avant d'être immobilisées dans la cible. Ces particules chemi-

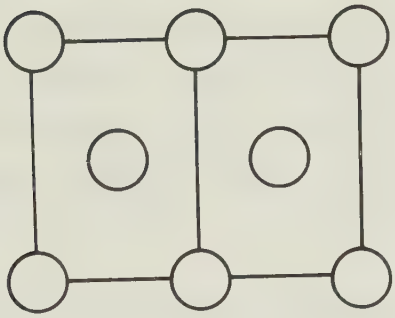
---

[x] Il en est sans doute de même de l'émission de photons qui se produit au cours de la pulvérisation (38).

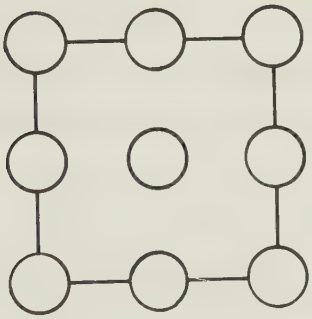
[xx] Il s'agit de faisceau d'ions parallèles ou de très faible ouverture.



A
(5,2,1)



B
(1,1,0)



C
(1,0,0)

Fig. II - 1: Projection d'un modèle de réseau cristallin
A dans une position opaque (521)
B dans une position très transparente (110)
C dans une position transparente (100)
Sur la figure A l'opacité (définie par la densité superficielle des projections) est quatre fois plus élevée que dans le cas B.

minent entre les rangées atomiques sans céder aux atomes voisins du réseau une part importante de leur énergie cinétique : c'est le phénomène de canalisation.

Les atomes éjectés au cours de la pulvérisation sont essentiellement les atomes situés au voisinage de la surface (39). Les rendements de pulvérisation sont reliés à l'énergie dissipée directement au cours des chocs dans les couches superficielles du réseau ou acheminée par la suite par des cascades de collisions*. L'importance de ces effets d'orientation n'est pas négligeable puisque les rendements de pulvérisation des échantillons monocristallins de cuivre, bombardés sous incidence normale par un faisceau d'ions argon de 5 keV varient de 9,4 at./ion pour les échantillons d'orientation (111), à 2,6 at./ion pour les échantillons (110) (13). De façon générale, dans un réseau cubique à faces centrées et un réseau cubique diamant, l'orientation la plus transparente est l'orientation (110), alors que l'orientation (111) est opaque ; mais dans le cas des réseaux cubiques centrés, l'orientation (111) est la plus transparente.

C) Canalisation des ions dans un réseau

La baisse des rendements de pulvérisation et d'émission électronique secondaire ne s'observe pas uniquement lorsque l'axe du faisceau coïncide avec ces directions de grande transparence ; mais elle peut s'observer dans un ensemble d'orientations voisines comprises dans le cône de demi-angle au sommet Ψ. A titre d'exemple Ψ = 11° dans la direction <110>, 7,6° dans la direction <100> et quelques degrés seulement dans des directions de transparence moins importantes <310>,<510>, <530>, <332>, <211> dans un échantillon de cuivre bombardé par des ions argon de 20 keV (15). Ce comportement provient des mécanismes de canalisation qui produisent une sorte de focalisation de certaines trajectoires ioniques par les rangées atomiques du cristal. Les particules incidentes sont guidées dans ces canaux par le potentiel cristallin même si leur vitesse n'est pas parfai-

---

* Certains auteurs considèrent que seules les cascades de collisions qui ont pris naissance dans les premières couches de l'échantillon engendrent pratiquement l'éjection des particules hors de la cible (40). A partir du moment où les ions pénètrent à grande profondeur ils sont quasiment "perdus" pour la pulvérisation et sans doute pour l'émission ionique secondaire, les collisions qui prennent naissance à grande profondeur contribuent d'autant moins à la pulvérisation que l'angle d'incidence du faisceau est plus important (5 % seulement lorsque θ = 61°, c'est-à-dire pratiquement dans les conditions de nos expériences).

tement orientée parallèlement à l'axe des canaux et si l'ion n'est pas parfaitement dirigé sur le centre de l'entrée du canal.

Ces phénomènes de canalisation ont fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques analytiques (41, 42) et statistiques (43, 44) par simulation des successions de collisions. Ces études ont été complétées par d'importants travaux expérimentaux (45, 46) au cours desquels la localisation d'atomes incidents radioactifs a été obtenue au moyen de traceurs radioactifs par des techniques de comptage et d'abrasion progressive.

Robinson et Oen (43) ont examiné, le ralentissement d'ions cuivre de 5 keV dans un réseau monocristallin de cuivre, par simulation à l'ordinateur : le centième du faisceau d'ions incidents n'est ralenti à 25 eV qu'après un nombre de collisions supérieur à 250 collisions lorsque l'échantillon présente une face (110) au faisceau ; alors que dans le cas d'un échantillon fictif de cuivre "amorphe", une telle éventualité ne serait observée que pour un ion sur 100.000.

Si on se limite aux résultats qui ont une relation étroite avec nos expériences, on peut retenir les caractéristiques suivantes :

1) Lorsque l'on dirige un faisceau d'ions sur la cible seule une fraction des particules incidentes est canalisée par le réseau ; ces particules effectuent alors des trajets importants avant d'être immobilisées dans la cible. L'autre partie du faisceau engendre un grand nombre de collisions à proximité de la surface de l'échantillon [x] . On comprend donc que les défauts cristallins, qui apparaissent progressivement, réduisent l'importance de la canalisation des ions lorsque la quantité totale d'ions dirigée sur la cible devient élevée. D'autres défauts proviennent directement de l'insertion des éléments primaires dans le réseau. On commence à observer expérimentalement des réductions de pénétrations lorsque la quantité totale d'ions dirigée sur la cible atteint 10^{+13} ions/cm^2, dans le cas de monocristaux métalliques. Mais ces défauts ne suppriment pas les effets cristallins en pulvérisation, bien que la dose totale d'ions reçue par

---

[x] Le rendement de pulvérisation n'est pas nul même dans les directions de transparence, ce qui montre que dans ces orientations tout le faisceau n'est pas canalisé.

l'échantillon soit alors très élevée.

Par contre, le réseau d'échantillons semi-conducteurs se dégrade de façon bien plus importante (47, 48) que les réseaux métalliques ; on n'observe plus, sur ces échantillons, de variations des rendements de pulvérisation avec l'orientation cristalline (3)[x].

2) L'examen de la pénétration des différents types d'ions d'énergie E dans des cibles monocristallines d'aluminium a montré que la profondeur de pénétration des ions canalisés variait comme $E^{0,8}$ dans la direction <110>, mais demeure inchangée pratiquement si l'on compare la pénétration des ions de différentes masses à vitesse constante (45).

3) Des mesures indirectes de rendements de pulvérisation (49) ont permis d'établir que dans le domaine d'énergie inférieure à 20 keV, l'angle d'ouverture des directions transparentes Ψ qui correspond aussi à l'angle critique de canalisation s'exprime par :

$$\Psi = \left(\frac{a \ \Pi \ Z_1 \ Z_2 \ e^2}{2,71 \ d \ E} \right)^{1/3}$$

où E est l'énergie des ions incidents, Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques du projectile et de la cible, a est un paramètre d'écrantage et d représente l'espacement de deux atomes consécutifs d'une même rangée parallèle à l'axe du canal <110> considéré. Dans le domaine des plus hautes énergies Ψ varie comme $\frac{1}{\sqrt{E}}$ car le freinage initial par collisions atomiques élastiques résulte à plus haute énergie d'excitations électroniques.

4) La pénétration anormalement élevée d'une fraction du faisceau primaire dans les cibles monocristallines de tungstène indépendamment de l'énergie (et de la masse) des ions incidents ne peut être expliquée par les seuls mécanismes de canalisation. En fait, une petite fraction du faisceau est stoppée dans le réseau à l'état d'atomes interstitiels (50) susceptibles de diffuser très rapidement, même à la température ambiante jusqu'au moment où ils rencontrent un défaut cristallin; ces particules

---

[x] Voir II. 3. 1.

s'immobilisent finalement sur des défauts du réseau cristallin. Ce mécanisme de diffusion ne s'observe que lorsque la masse de l'ion incident est nettement inférieure à celle des atomes de la cible. En effet la production de défauts cristallins est d'autant moins importante que le rapport de la masse de la particule à celle des atomes du réseau est plus faible (51) et les phénomènes de diffusion extrêmement rapides des atomes en position d'interstitiels ne sont observés qu'en l'absence de défauts cristallins le long de ces directions de faible indice. Dans le cas des ions incidents de masse voisine de celle des atomes de la cible, ion radon, dans un échantillon de tungstène on n'observe plus ces "surpénétrations".

5) L'agitation thermique du réseau réduit naturellement l'importance des effets de canalisation (52), les variations des rendements de pulvérisation (53, 54) et des rendements d'émission électronique (55, 56) et ionique secondaire (57), mais les réductions demeurent faibles tant que la température de l'échantillon n'est pas très élevée.

II. 3. Comparaison des différentes espèces ioniques

Les expériences sont effectuées dans les conditions expérimentales définies au chapitre I. § 3. C: une rotation du porte-objet permet de modifier l'orientation cristalline de l'échantillon, tout en maintenant inchangées les conditions de collection des ions secondaires et d'incidence du faisceau d'ions primaires sur la cible (ions argon de 6,2 keV). On enregistre dans ces conditions les variations d'intensité[x]

[x] D'autres auteurs ont indiqué que l'émission positive des cibles métalliques monocristallines dépendait de la direction cristalline du bombardement (49, 56, 58, 59).

- Il faut signaler qu'en l'absence d'une séparation en masse des particules secondaires, on obtient souvent des résultats qui ne traduisent pas les variations des rendements d'émission ionique : lorsque l'on recueille ces particules sur un collecteur entourant l'objet et polarisé négativement pour éliminer les électrons secondaires émis par l'objet, on mesure essentiellement les variations d'intensité de l'émission électronique qui prend naissance sur ce collecteur par suite du bombardement par les atomes neutres (essentiellement) rapides issus de l'objet (49); les variations des courants positifs mesurés ainsi traduisent donc les changements des rendements de pulvérisation de l'échantillon.

- De plus, la rétrodiffusion des particules primaires à l'état d'ions peut aussi perturber ces mesures (60) surtout lorsque l'angle d'incidence est élevé.

- D'autre part, dans ces expériences, les mouvements de l'échantillon entraînaient à la fois des changements de la direction de collection des ions secondaires et des modifications de transparence du réseau cristallin vis-à-vis des ions secondaires; ces expériences se proposaient en effet de comparer les distributions angulaires des particules neutres et des ions secondaires émis par les monocristaux (voir appendice 3).

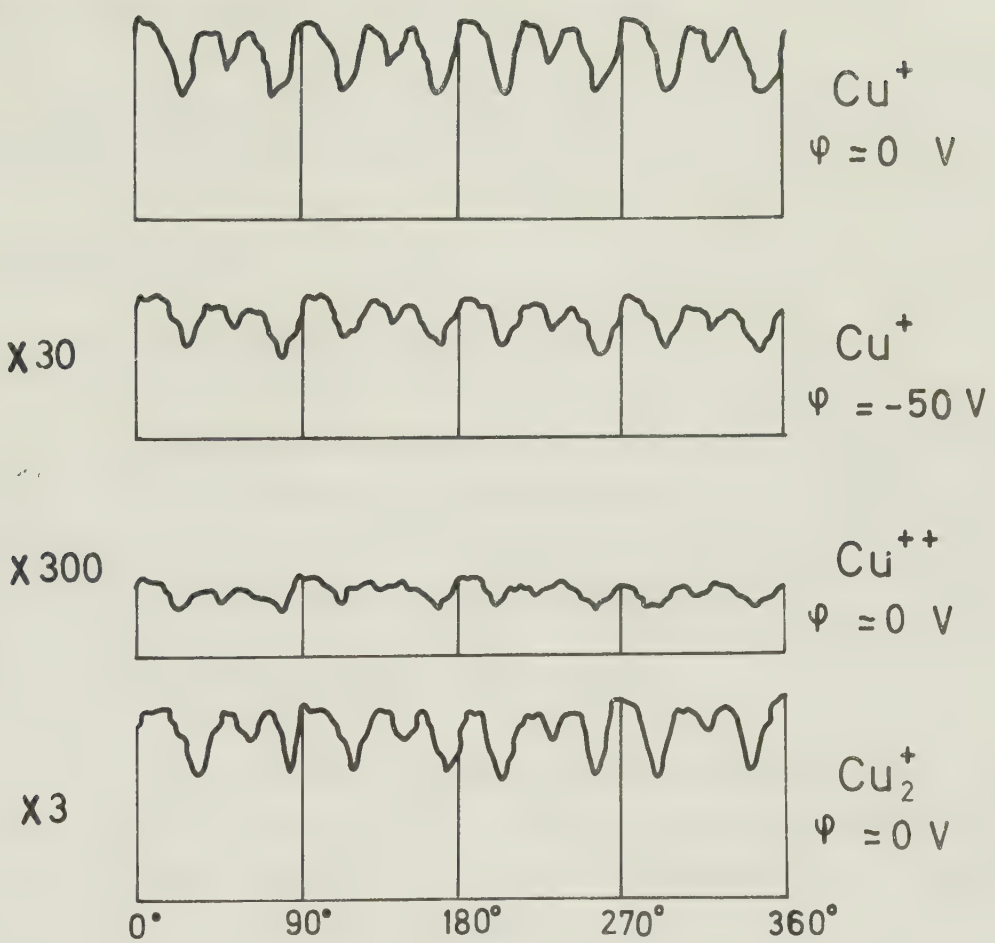


Fig. II - 2: Comparaison des émissions ioniques secondaires d'un monocristal de cuivre (100) bombardé par des ions Ar^+ ($V - U = 6{,}2$ kV, $\theta = 62°$)

des espèces ioniques émises par l'échantillon en les sélectionnant par le prisme magnétique (avec une bande passante énergétique de 12 eV).

Nous avons montré que les rendements ioniques mesurés sur un échantillon monocristallin dépendaient de l'orientation du faisceau d'ions, en utilisant essentiellement des monocristaux de métaux purs : cuivre, aluminium, nickel et quelques alliages monocristallins aluminium - cuivre, nickel-chrome et zirconium - oxygène.

Pour caractériser les courbes obtenues, nous utiliserons la notion de contraste introduite chapitre I. § 3. C.

A) Métaux purs

1) Echantillon de cuivre (100)

a) Nous avons examiné les variations des intensités des ions $^{63}Cu^{+}$ et $^{63}Cu_2^{+}$ en centrant le spectrographe sur les "pics" de faible énergie cinétique initiale. Les courbes obtenues au cours de la rotation de l'échantillon (voir figure II. 2) deviennent identiques lorsqu'on effectue une affinité de l'échelle des ordonnées qui compense les différences du rendement de chaque espèce ionique.

b) Il en est de même des enregistrements des ions $^{63}Cu^{+}$ de (3800-50 eV) et des ions $^{63}Cu^{++}$, ions qui sont créés en avant de la cible par des processus indirects de transfert d'excitation (voir appendice 6). Les quatre courbes de cette figure deviennent identiques si l'on tient compte des échelles, ce qui revient à dire qu'elles présentent le même contraste.

c) L'examen des ions Cu^{+} de différentes énergies cinétiques initiales n'est pas très facile en l'absence du déflecteur électrostatique; nous étions gênés par l'isotope ^{65}Cu, c'est la raison pour laquelle nous avons préféré examiner les distributions énergétiques dans le cas des échantillons d'aluminium.

2) Monocristal d'aluminium

a) Quelques enregistrements obtenus sur un échantillon monocristallin d'aluminium [x] ont été reportés sur la figure II. 3.

---

[x] L'orientation cristalline de cet échantillon (100) est très approximative.

Ils ont été obtenus en réglant le prisme magnétique pour recueillir successivement les ions Al^+ émis avec différentes énergies cinétiques initiales. On peut constater que, dans ce cas également, l'ensemble des courbes présente le même contraste. Ceci montre notamment que les distributions énergétiques des ions Al^+ sont peu dépendantes de l'orientation de l'échantillon et par conséquent de la pénétration des ions primaires dans le réseau.

Ces expériences ont été effectuées avec le montage initial de l'appareillage. Les mesures de l'intensité des ions Al^+ de très grande énergie cinétique initiale (à partir de 500 eV), sont perturbées par les impuretés de l'échantillon et surtout par l'argon ionisé à grande distance de la cible (800 µ environ, voir chapitre V). Il n'en est plus de même lorsque l'on effectue ces expériences en utilisant le déflecteur électrostatique. Nous avons par exemple examiné un monocristal d'aluminium d'orientation (100). En réduisant la tension d'accélération des ions secondaires, l'angle d'incidence du faisceau sur la cible devient très voisin de 45° (voir appendice I) ce qui permet d'explorer les directions (110) de très grande transparence.

Un grand nombre d'enregistrements ont été effectués pour différentes valeurs de l'énergie initiale des ions. Nous en avons déduit les distributions énergétiques des ions Al^+ mesurées soit dans une position transparente soit dans une position opaque de l'échantillon (voir figures II. 4 et II. 5). Les deux courbes obtenues lorsque φ varie de 0 à 1000 V ne diffèrent pratiquement que par un facteur multiplicatif constant indépendant de l'énergie initiale de l'ion. Pour les faibles valeurs de l'énergie initiale $0 < \varphi < 16$ V, le rapport des courants est légèrement plus faible (4,5 au lieu de 5,5) ; le contraste cristallin est donc moins important (0,80 au lieu de 0,85). Inversement, le rapport des courants est légèrement plus élevé (5,7) lorsque l'on examine les valeurs négatives de φ qui correspondent aux mécanismes d'ionisation retardée (voir chapitre V). L'importance de ces écarts est donc assez faible, il est probable qu'ils deviendraient négligeables si l'on n'examinait pas des directions d'aussi grande transparence. La très légère baisse du contraste observé aux faibles énergies initiales pourrait s'expliquer par une

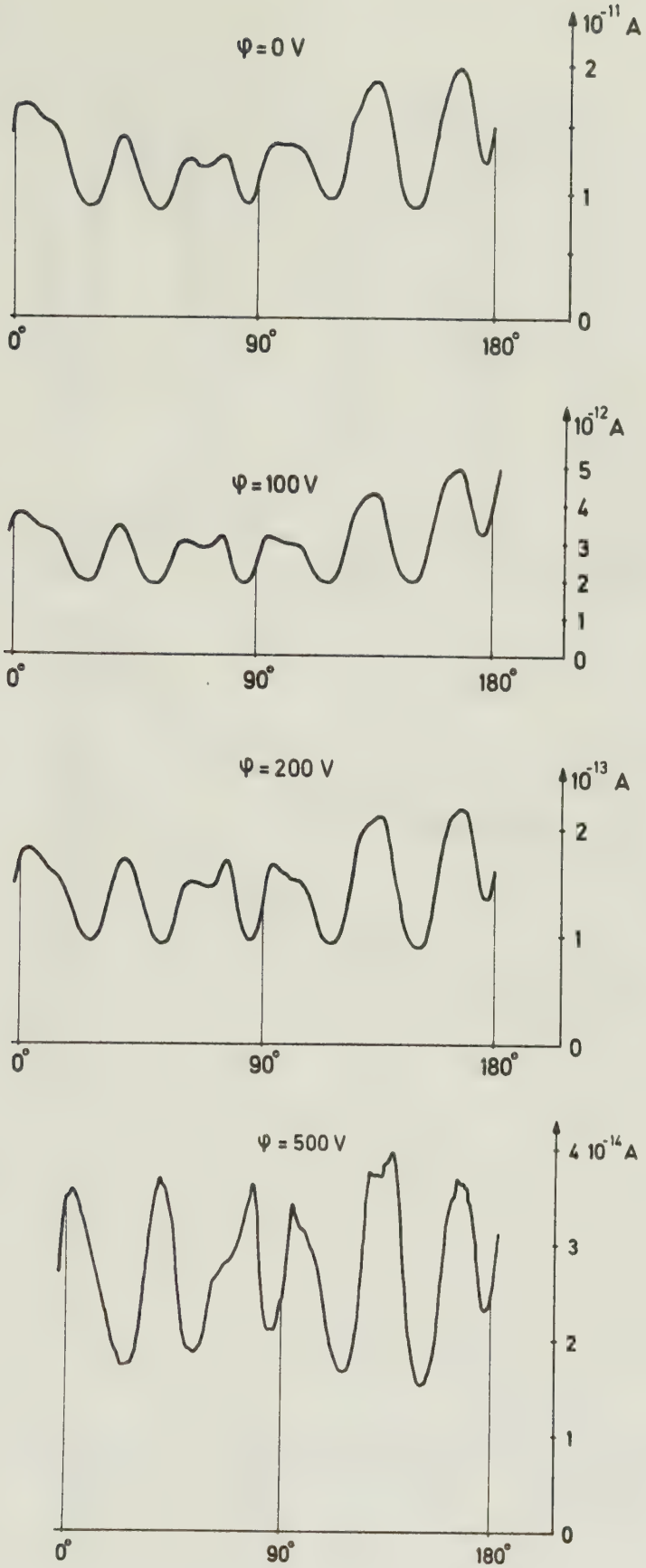


Fig. II - 3: Monocristal d'aluminium d'orientation approximative (100) bombardé par des ions Ar^+ : enregistrement des ions Al^+ émis avec différentes énergies initiales, eφ. Lorsque φ = 500 V, les mesures sont légèrement perturbées par les impuretés de l'échantillon (les ions secondaires sont analysés par le prisme magnétique seul).

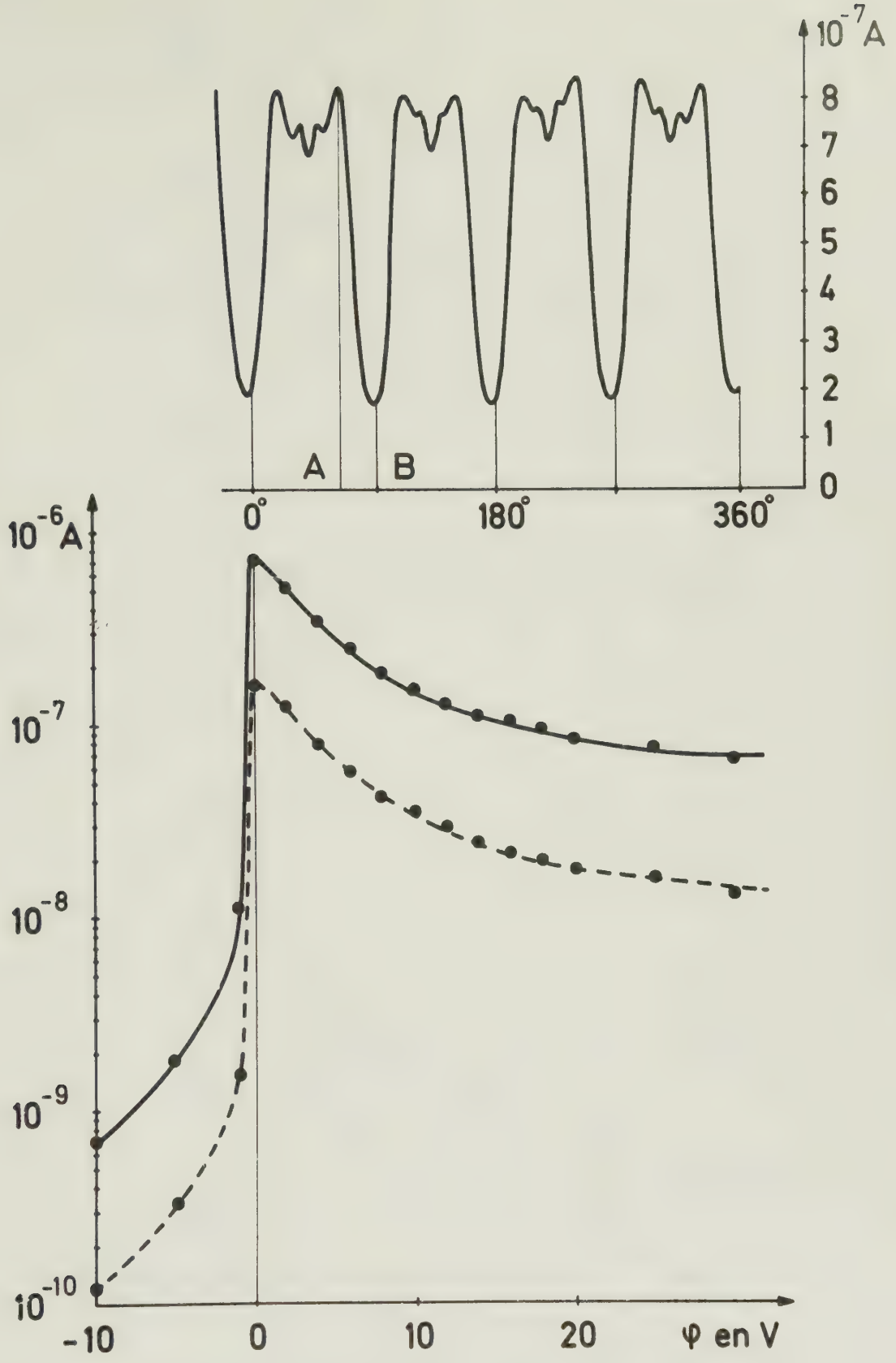


Fig. II - 4: Courbe supérieure : variation $I(Al^+) = f(\Psi)$ relevée pour $\varphi = 0$ pour un monocristal (100) avec U = 500 V, $\theta = 46°$.
Graphique inférieur : comparaison des émissions mesurées soit au point A —— , soit au point B --- pour différentes valeurs de .
Ces intensités ont été déduites d'enregistrements similaires à ceux de la figure supérieure.

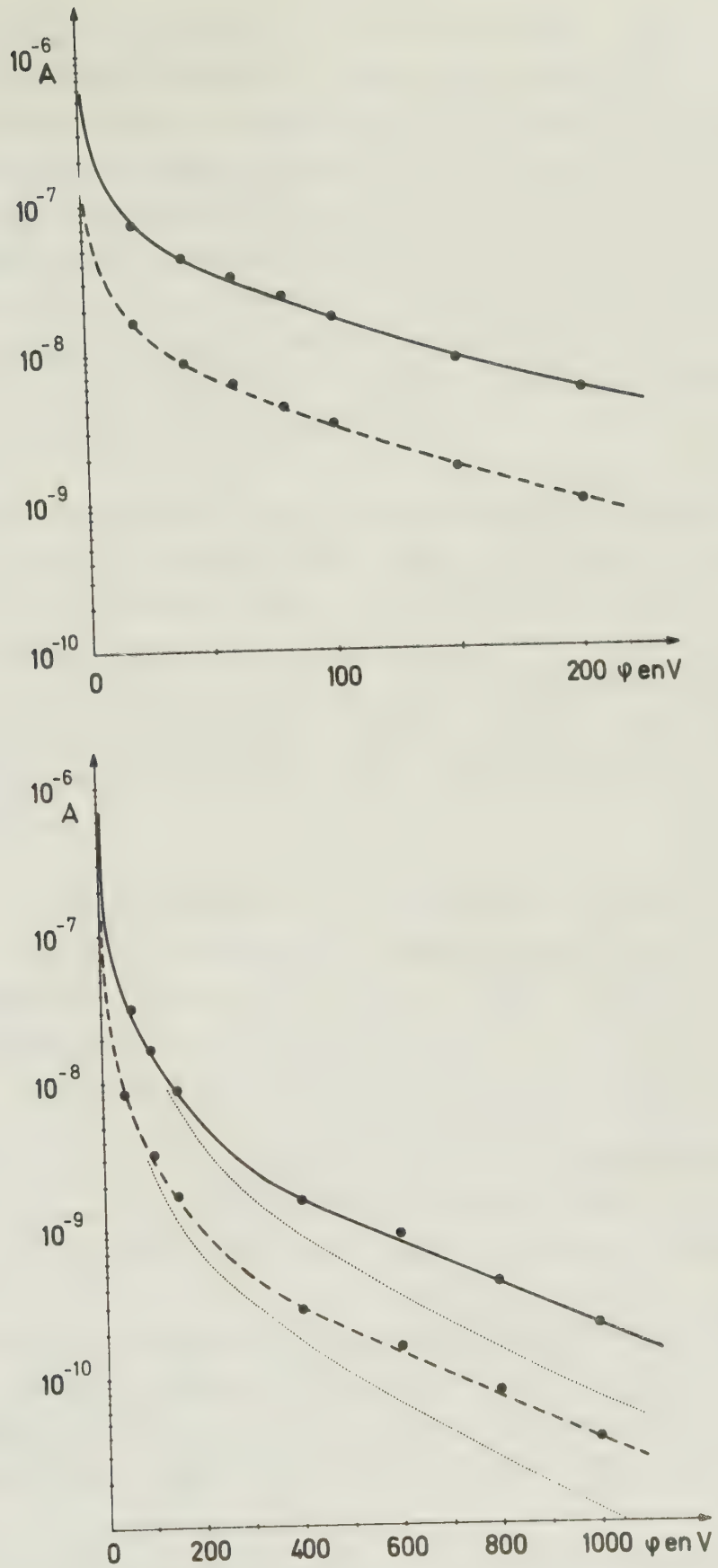


Fig. II - 5: Variation des émissions Al^+ mesurées en position A et B pour différentes valeurs de dans les conditions des figures précédentes. Le contraste cristallin varie très peu de φ = 0 à φ = 1000 V. Sur le graphique inférieur on a indiqué les corrections de largeur de bande passante : .....

émission de particules lentes un peu plus importantes dans une position transparente que dans une position opaque. Nous avons indiqué (voir remarque page 42) que la contribution des cascades de collisions qui ont pris naissance à grande profondeur ne sont responsables que d'une faible fraction de la pulvérisation. Mais il est probable que cette fraction est relativement plus importante dans une position transparente que dans une position opaque. Ces cascades de collisions acheminent vers la surface des énergies faibles qui ont pour effet d'accroître l'intensité des particules lentes. Mais l'amplitude de ces effets est loin d'atteindre celle qui avait été signalée par ailleurs (58, 61).

b) De la même façon il est possible d'examiner (figures II. 6 et 7) les autres émissions observées sur ce métal, les ions multichargés Al^{+++} et Al^{++} et les différentes espèces moléculaires Al_2^+, Al_3^+, Al_4^+ .... et les distributions énergétiques correspondantes dans la mesure où la sensibilité de détection de l'appareillage est suffisante. Un certain nombre de résultats sont résumés dans le tableau ci-contre (nous indiquons le rapport des courants mesurés dans deux orientations adjacentes opaques et transparentes).

Les résultats consignés sur le tableau ne sont donnés qu'à titre indicatif. En effet, les écarts à la proportionnalité peuvent être plus ou moins importants selon la direction cristalline vue par les ions incidents. Ainsi, en changeant la tension V de 10^4 volts à 9.10^3 volts, l'angle d'incidence du faisceau primaire est modifié ce qui conduit à des contrastes différents et à des écarts à la proportionnalité pour les ions Al_2^+ et Al_3^+ plus importants [x]. Il reste que les écarts à la proportionnalité même s'ils apparaissent peu importants sur le tableau compte tenu de la précision des mesures [x x], peuvent être gênants dans certains cas d'analyse.

On peut être surpris de constater que les ions émis avec de grandes énergies cinétiques initiales 500 et même 1000 eV (voir fig. II. 5) traduisent également les effets de transparence du réseau, car pour donner naissance à des particules aussi énergétiques il faut nécessairement un nombre

---

[x] C'est sans doute pourquoi R. Laurent (61) a obtenu quelquefois des écarts différents des nôtres bien que sa méthode expérimentale soit très voisine de la nôtre.

[x x] La précision des mesures est limitée par le "bruit" des appareils de mesure et aussi par la dérive du courant primaire.

Monocristal d'aluminium	Energies initiales en eV	Rapport des courants mesurés dans deux directions données
Al^{+++}	0	$1,6 \pm 0,1$
	50	$1,9 \pm 0,1$
	100	$1,8 \pm 0,1$
	200	$1,8 \pm 0,1$
	500	$1,8 \pm 0,1$
Al^{++}	0	$1,5 \pm 0,1$
	50	$1,6 \pm 0,1$
	100	$1,7 \pm 0,1$
	200	$1,8 \pm 0,1$
	500	$1,7 \pm 0,1$
Al^{+}	0	$1,7 \pm 0,1$
	50	$1,6 \pm 0,1$
	100	$1,7 \pm 0,1$
	200	$1,7 \pm 0,1$
	500	$1,6 \pm 0,1$
Al_2^{+}	0	$1,5 \pm 0,1$
	50	$1,4 \pm 0,1$
	100	$1,6 \pm 0,1$
	200	$1,7 \pm 0,1$
Al_3^{+}	0	$1,4 \pm 0,1$
	50	$1,4 \pm 0,1$
	100	$1,7 \pm 0,2$
Al_4^{+}	0	$1,6 \pm 0,2$

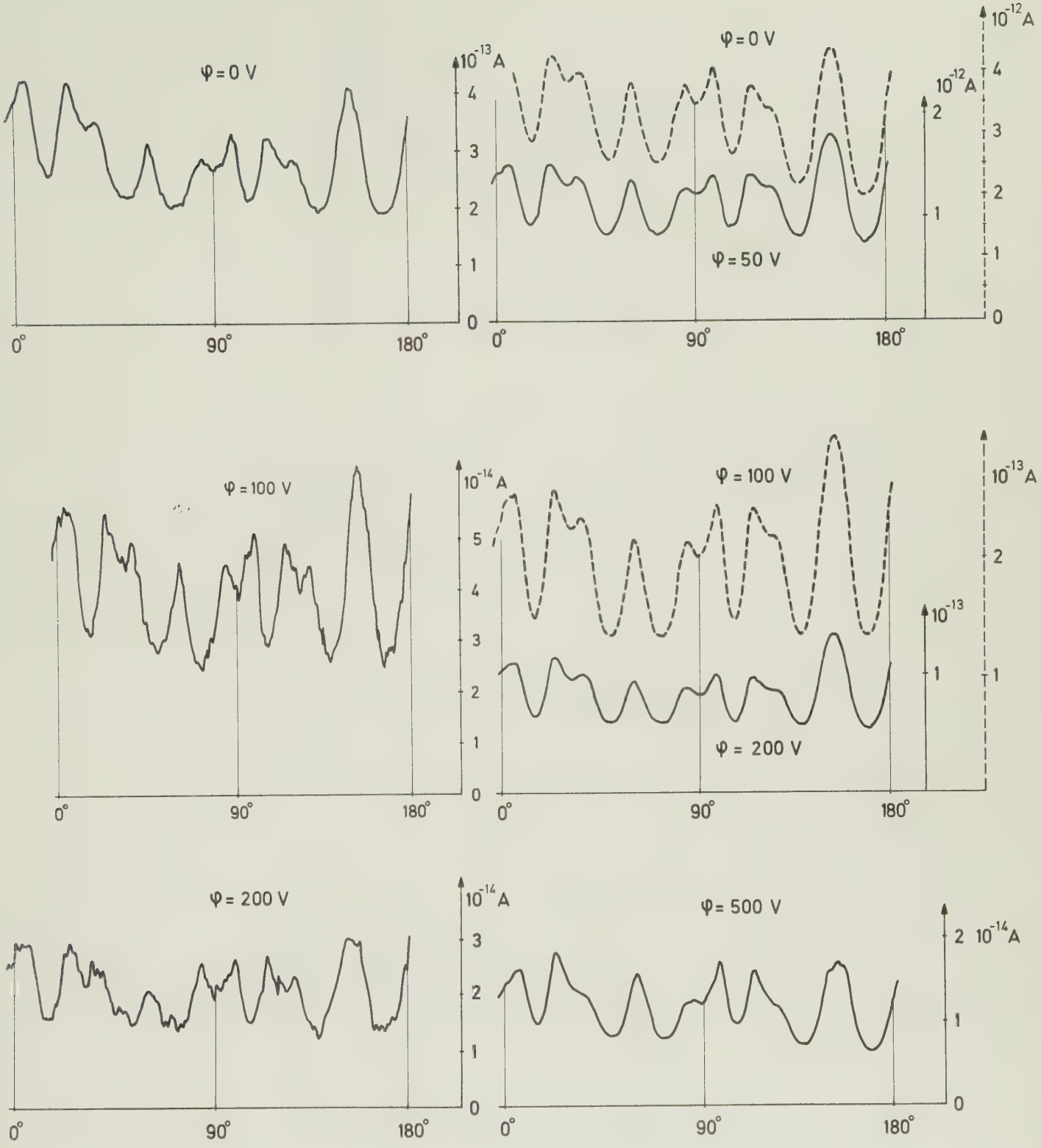


Fig. II - 6: Colonne de gauche : variations des émissions $I(Al^{+++}) = f(\Psi)$ pour différentes énergies initiales eφ.
Colonne de droite : variations des émissions $I(Al^{++}) = f(\Psi)$ pour différentes énergies initiales eφ.
L'échantillon d'aluminium est le même que celui qui est examiné figures II - 3 et II - 7.

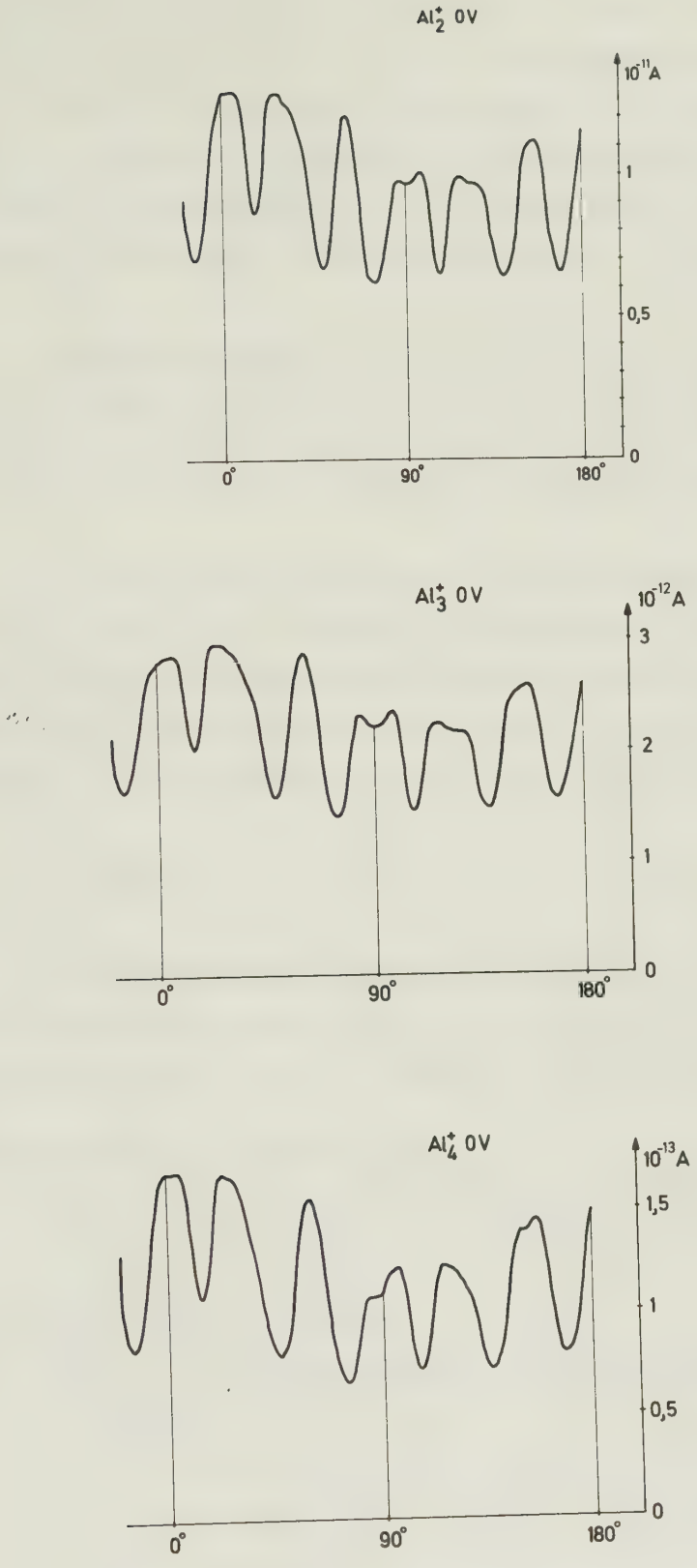


Fig. II - 7: Comparaison des variations des intensités des ions moléculaires Al_2^+, Al_3^+, Al_4^+ avec la position angulaire de la cible, mesurées pour $\varphi \equiv$ 0V.

très réduit de collisions. Ce point est examiné plus en détail dans l'appendice n° 2. Nous avons montré que ces ions "rapides" ne peuvent être admis dans le spectrographe que s'ils résultent d'une succession de trois chocs au moins. Il n'est donc pas étonnant que ces ions traduisent eux aussi les propriétés cristallines de l'échantillon : la probabilité de faire une première collision dans les premières couches est plus élevée dans une position opaque que dans une position transparente.

Signalons que nous n'avons pas observé ces effets directionnels en émission ionique secondaire sur des échantillons monocristallins de zinc d'orientation (0001)[x]. Rapprochons ce résultat de ceux qui ont été obtenus dans des expériences de pulvérisation de ce métal (62):

Le rendement de pulvérisation sous incidence normale du zinc dépend bien moins de la face cristalline considérée que les autres métaux de réseau hexagonal. La formation de défauts cristallins très importante sur ce métal, est responsable de la perte de qualité des clichés destinés à montrer les directions préférentielles d'éjection (voir appendice 3).

B) Alliages

Nous avons examiné également différents échantillons d'alliages métalliques monocristallins dont les éléments ont été mis en solution solide homogène par des traitements thermiques appropirés :

. Solution solide de substitution
  - alliage nickel-chrome (à 3 % de concentration atomique en chrome)
  - alliage aluminium-cuivre sursaturé (à 1 % de concentration atomique en cuivre)

. Solution solide d'insertion
  - alliage zirconium-oxygène (à 10 % de concentration atomique en oxygène).

---

x Ces expériences ont été effectuées avec le déflecteur électrostatique pour éliminer totalement les particules ionisées loin de la surface de l'échantillon (voir fig. I. 11 a').

3) Résultats expérimentaux

a) Monocristal de nickel-chrome (orienté suivant la face (110)). Les rapports des émissions Ni^+, Cr^+, $NiCr^+$ et Ni_2^+ restent constants quelle que soit la position angulaire de la cible comme le montrent les différentes valeurs reportées sur le tableau ci-dessous où a, b, c ..... représentent les différentes positions angulaires repérées sur la figure II. 6.

Rapports \ Position angulaire	a	b	c	d	e	f
$\frac{I(Cr^+)}{I(Ni^+)}$	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
$\frac{I(NiCr^+)}{I(Ni^+)}$	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
$\frac{I(Ni_2^+)}{I(Ni^+)}$	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30	0,3

Ces différents rapports demeurent constants avec une précision meilleure que $\pm$ 2 % pour le rapport $(\frac{Cr^+}{Ni^+})$ et $\pm$ 3 % pour les rapports $\frac{NiCr^+}{Ni^+}$ et $\frac{Ni_2^+}{Ni^+}$. Il en résulte que l'analyse quantitative de l'alliage, dans ce cas particulier, peut se faire indifféremment au moyen du rapport $\frac{Cr^+}{Ni^+}$ ou des rapports tel que : $\frac{NiCr^+}{Ni_2^+}$.

b) Monocristal d'aluminium-cuivre (orienté suivant une face quelconque)

Le rapport des courants Al^+ et Cu^+ reste constant quelle que soit la position de la cible. Par contre, les rapports des intensités des ions polyatomiques tels que $AlCu^+$, Al_2^+ ou Al_2Cu^+ à celles des ions Al^+ varient nettement. Le tableau ci-après traduit les variations de ces rapports

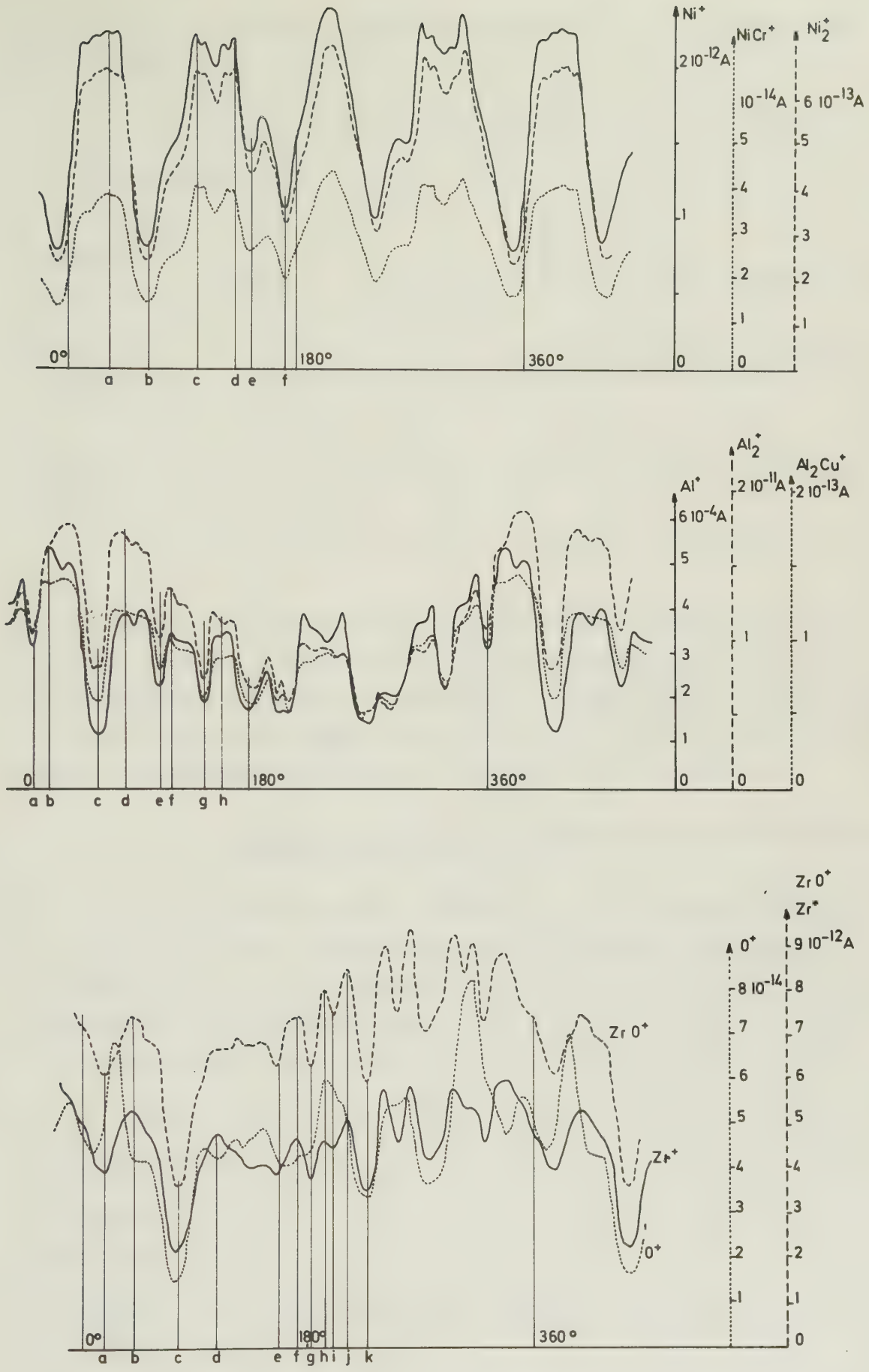


Fig. II - 8, 9, 10: Variation des intensités des émissions secondaires sur quelques alliages (nickel-chrome, aluminium-cuivre, zirconium-oxygène) en fonction de la position angulaire des échantillons.

mesurés pour les positions angulaires repérées par les lettres a, b, c ... de la figure II. 7.

Position angulaire / Rapports	a	b	c	d	e	f	g	h
$\frac{I(Al_2Cu^+)}{I(Al^+)}$	0,33	0,30	0,66	0,44	0,44	0,39	0,37	0,33
$\frac{I(Al_2^+)}{I(Al^+)}$	0,33	0,26	0,49	0,31	0,34	0,29	0,3	0,25

On peut remarquer que lorsque ces rapports s'écartent de leurs valeurs moyennes, la position angulaire de l'échantillon coïncide avec une direction de très grande transparence (c par exemple) ; dans ce cas on a déjà observé un comportement analogue de l'intensité des ions Al_2^+ sur un échantillon de métal pur.

c) Solution d'oxygène dans le zirconium (orientation quelconque)

Les rapports des courants ZrO^+/Zr^+ et O^+/Zr^+ varient lorsque l'on fait tourner la cible (valeurs du tableau ci-dessous correspondantes aux positions a, b, c... de la figure II. 8). Les ions O^- présentent des intensités très importantes dans certaines directions du faisceau primaire, qui n'apparaissent pas sur les variations des émissions Zr^+ et ZrO^+.

Orientation / Rapport	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
$\frac{I(ZrO^+)}{I(Zr^+)}$	1,5	1,4	1,6	1,4	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
$\frac{I(O^+)}{I(Zr^+)_{\times 10^4}}$	1,3	0,8	0,7	0,9	1,1	1,0	1,2	1,3	1,3	1,0	1,0

Ici encore il faut remarquer que l'amplitude de ces variations dépend du monocristal considéré et de l'incidence du faisceau. Avec une incidence de 60°, certains grains donnent un rapport pratiquement indépendant de la position angulaire de la cible.

2) Discussion

On peut constater d'après l'ensemble de ces mesures que les différents rapports ne demeurent pas indépendants de l'orientation de l'échantillon vis-à-vis du faisceau incident. On observe souvent des contrastes plus faibles sur les enregistrements de l'intensité des ions polyatomiques comme nous l'avions parfois observé sur les métaux purs. Mais on ne peut affirmer que l'intensité des ions polyatomiques est renforcée dans les orientations transparentes ou qu'elle est réduite dans les orientations opaques.

Ces différences de comportement des ions moléculaires et des ions secondaires monoatomiques proviennent peut-être des différences de stabilité des associations polyatomiques (que l'on observe notamment par les distributions énergétiques) et d'une meilleure "thermalisation" des énergies acheminées vers la surface lorsque la pénétration de l'ion primaire est plus importante (orientations transparentes).

Dans le cas d'un alliage A, B, de concentration C en atomes B, la composition de la matière arrachée par pulvérisation reproduit nécessairement la composition de la cible (sans quoi il y aurait enrichissement continuel en un élément). Mais il peut très bien se faire qu'en régime permanent la pulvérisation conduise à une composition superficielle (concentration C') qui soit quelque peu différente de celle du matériau massif[x]

---

[x] On peut imaginer qu'une telle situation puisse s'observer si l'énergie de liaison des constituants de l'alliage est assez différente, ou si le rapport des masses des atomes A et B est éloigné de l'unité. Dans ce dernier cas la transmission d'énergie cinétique dans les collisions se fera plus ou moins bien.

Des mesures effectuées par effet Auger ont d'ailleurs montré que le bombardement ionique pouvait changer progressivement la composition superficielle de l'échantillon (63, 64, 65). Il serait fort intéressant de reprendre ces expériences sur des échantillons monocristallins pour comparer les effets d'un bombardement effectué soit dans une position transparente soit dans une position opaque.

On peut supposer que l'intensité de l'émission des ions polyatomiques dépend surtout de la concentration superficielle C' (si l'on admet que ces ions ne peuvent être éjectés que si les atomes qui les composent se trouvent déjà sur la surface d'où ils sont expulsés à la suite de collisions quasiment identiques et simultanées) ; dans le cas des ions simples c'est plutôt la concentration C qui intervient.

A titre d'exemple on aurait dans le cas de l'alliage aluminium-cuivre :

$$\frac{I(Cu^+)}{I(Al^+)} \sim \alpha \quad \frac{1}{1 - C}$$

$$\frac{I(Al_2Cu^+)}{I(Al^+)} \sim \beta \quad \frac{(1- C')^2\, C'}{1 - C}$$

$$\frac{I(AlCu^+)}{I(Al^+)} \sim \gamma \quad \frac{(1 - C')\, C'}{1 - C}$$

Par conséquent dans la mesure où cette composition superficielle varierait avec les effets de pulvérisation liés à la transparence du cristal, le rapport des courants des deux types d'ions pourrait dépendre de l'orientation relative du faisceau incident et de la cible.

Il convient de noter que la variation de composition superficielle pourrait également avoir des conséquences sur l'émission des ions simples. Si cette variation de composition modifiait la probabilité d'ionisation des atomes éjectés à partir des couches superficielles. Ainsi, la probabilité de formation d'états auto-ionisants (66) pourrait être affectée par un changement de composition qui influerait sur la structure électronique locale. Ou encore, dans le cas où des chocs entre atomes provoquent l'éjection d'un électron sur une couche interne (67) et où l'efficacité de ce processus dépend de la nature des atomes qui se heurtent (68), la probabilité d'ionisation dépendra de la concentration respective des atomes qui entrent en collision.

Les résultats obtenus avec les solutions d'oxygène dans le zirconium s'expliquent peut-être en faisant intervenir ces divers processus. En particulier le comportement des ions O^+ pourrait dépendre des collisions O sur O et par suite du carré de la concentration superficielle. De même l'alliage (Al-Cu) montre que même lorsque le rapport $\frac{I(Cu^+)}{I(Al^+)}$ reste constant,

l'émission d'ions polyatomiques ne suit pas nécessairement la même loi que celle des ions monoatomiques. Ici encore, les mécanismes d'éjection des particules polyatomiques sont trop mal connus pour qu'on puisse interpréter simplement ces résultats. Une étude cristallographique précise et une comparaison de plusieurs échantillons d'orientation cristalline et de composition différentes apporteraient des éléments d'information intéressants.

D'un point de vue pratique, nos résultats montrent qu'on peut être amené à tenir compte d'effets directionnels lorsqu'on cherche à utiliser l'émission ionique pour faire l'analyse locale des alliages métalliques. Cependant, ces effets sont surtout sensibles sur les ions polyatomiques qu'on utilise quelquefois, soit parce qu'ils donnent de meilleures sensibilités, soit par simple raison de commodité s'ils correspondent à des masses voisines dans le spectre. L'existence de ces effets directionnels sont en partie à l'origine des problèmes qu'on rencontre dans l'analyse de l'oxygène dans le zirconium, dans le cas d'un bombardement primaire argon (voir chapitre IV).

C) *Discussion et conclusion*

1) *Structure cristalline*

L'ensemble des expériences ont montré que les rendements d'émission ionique secondaire des cibles monocristallines soumises au bombardement ionique dépendaient fortement de l'orientation cristalline de l'échantillon par rapport au faisceau d'ions.

Une fois la couche d'oxyde superficielle éliminée (c'est-à-dire après quelques dixièmes de seconde de bombardement), les courbes enregistrées deviennent parfaitement reproductibles [x].

---

[x] Sur certains monocristaux métalliques cependant, (de mauvaise qualité sans doute : surface en partie oxydée ou cristal partiellement écroui), un bombardement maintenu dans une orientation fixe façonne progressivement à la surface des échantillons un micro-relief orienté en relation avec la direction du bombardement. Un bombardement prolongé accentue ce relief à un point tel, que lorsque l'on examine une autre orientation, il se produit un ombrage partiel de la surface. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant d'observer une légère évolution des émissions ioniques au cours du temps. Ces reliefs peuvent avoir pour origine des poussières ou des grains d'oxyde fixés à la surface de l'échantillon (58, 69). (Ce micro-relief a peut-être pour origine des défauts cristallins produits par exemple au cours de la découpe du cristal).

On peut noter toutefois une très légère évolution des courants lorsque l'on immobilise longtemps l'échantillon dans une position opaque O et que l'on examine ensuite l'émission dans une direction de transparence très accentuée T :

Dans le cas de l'échantillon de la figure II. 4 le rapport $\frac{I(Al^+)\ O}{I(Al^+)\ T}$ varie de 4,15 à 4,25, ce qui correspond à un changement de contraste de 0,755 à 0,766; il ne s'agit donc pas d'effets de très grande amplitude. Nous montrerons que la concentration d'argon dans l'échantillon est plus importante lorsque le réseau est en position opaque, que lorsqu'il est en position transparente ; le rapport des concentrations est sensiblement égal à l'inverse du rapport des rendements de pulvérisation. Le bombardement produit également plus de défauts cristallins dans une position opaque de l'échantillon que dans une position transparente. L'ensemble de ces raisons fait que l'on observe soit une accentuation de l'opacité soit une restitution de la transparence du réseau lorsque l'on immobilise respectivement le réseau dans une position opaque et une position transparente (en venant d'une position opaque).

Pour examiner mieux la dégradation du réseau cristallin produite au cours du premier bombardement ionique, on pourrait étudier des monocristaux d'or pour ne pas être gêné par la couche externe chimisorbée. Lorsque d'autre part, l'échantillon est poli mécaniquement au lieu d'avoir été préparé par polissage électrolytique, il devient nécessaire de le bombarder pendant une quinzaine de minutes environ sous une densité de l'ordre de 5 $\mu A/mm^2$ pour éliminer l'écrouissage superficiel ; cet écrouissage réduit l'importance de la transparence mais ne modifie guère les rendements ioniques dans les orientations opaques.

Il n'en est pas de même des échantillons monocristallins de silicium et de germanium, d'orientation (100) et (110) que nous avons examinés. Tout se passe comme si, sous le bombardement, les monocristaux perdaient leur structure cristalline pour présenter des propriétés isotropes de transparence vis-à-vis du faisceau d'ions primaires comme ce serait le cas d'échantillons amorphes.

L'origine de ce comportement fort différent de celui des cristaux métalliques provient sans doute des liaisons covalentes dans ces solides, qui rendent plus difficile une recristallisation à la température ambiante du réseau.

Un grand nombre d'autres expériences confirment cette "amorphisation" des monocristaux semi-conducteurs sous le bombardement :

. Les mesures de rendements de pulvérisation ne permettent pas de déceler les différences suivant l'orientation relative du réseau cristallin par rapport au faisceau d'ions incidents (13).

. L'influence de la structure cristalline sur l'émission électronique secondaire demeure inexistante à la température ambiante ; par contre, elle apparaît clairement sur des cibles chauffées durant le bombardement à 500° C (70, 71, 72).

. L'éjection dans des directions préférentielles, des particules par le mécanisme de "collisions focalisées" ne peut être observée que pour des échantillons semi-conducteurs chauffés : 330° C au moins pour le germanium, 410° C pour le silicium, 130° C pour GaAs et 510° C pour CdTe (13, 73, 74, 75).

2) Influence des effets de transparence

a) L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus tant sur les échantillons de métaux purs que sur les alliages métalliques montrent que les différents types d'ions émis par un même échantillon varient pratiquement de la même façon avec la position angulaire de la cible quelle que soit l'énergie cinétique initiale ou la charge électrique de l'ion sauf parfois dans le cas des espèces polyatomiques. Les variations de transparence du réseau vis-à-vis des ions primaires sont à l'origine de ce comportement général car les mécanismes d'ionisation ne paraissent pas être nettement modifiés par la pénétration plus ou moins importante du faisceau d'ions dans la cible. Il semble bien que la majeure partie des ions secondaires est issue des collisions successives produites par le faisceau au voisinage immédiat de la surface, la fraction du faisceau d'ions qui pénètre dans les orientations transparentes à plus grande profondeur serait en grande partie perdue tant pour la pulvérisation que pour l'émission ionique. Notons que ce résultat correspond aux cibles massives homogènes. Dans le cas d'échantillons constitués par des films minces superposés on peut observer des transmissions d'impulsions fort différentes suivant le rapport des masses des atomes des films successifs : par exemple, dans le cas d'une couche d'aluminium déposée sur de l'or, on observe une très rapide pulvérisation des dernières couches d'aluminium. Un cas assez voisin sera observé au chapitre IV: l'implantation d'ions primaires très lourds modifiera la contribution des collisions initiées à grande profondeur et par là l'importance des effets directionnels.

b) Si les variations de transparence du réseau cristallin sont seules à l'origine des modifications des rendements ioniques, il doit en résulter que les rendements d'émission ionique et les rendements de pulvérisation doivent varier de façon proportionnelle avec la position angulaire de l'échantillon.

Malheureusement, les rendements de pulvérisation ne peuvent pas être mesurés avec notre appareil de façon aussi directe que les rendements d'émission. La méthode que nous avons employée consiste à mesurer la profondeur abrasée au cours d'un bombardement prolongé de la cible, par un faisceau de densité uniforme connue[x].

Bombardant un monocristal d'aluminium d'orientation quelconque par un faisceau d'ions krypton de 2,7 $\mu A/mm^2$ nous avons repéré deux orientations voisines dont l'une est fortement transparente.

En déplaçant en translation le porte-objet, nous avons effectué des bombardements prolongés en orientant le porte-objet suivant les directions retenues précédemment et en compensant partiellement les différences de transparence par une différence de durée des bombardements :

Orientation	Courants Al^+	Durée des bombardements	Profondeur
opaque	$2,18\ 10^{-11}$ A	15 minutes	$2,9 \pm 0,2$ µm
Transparente	$7,2\ 10^{-12}$ A	30 minutes	$2,2 \pm 0,3$ µm

x Il n'est pas exclu que l'on puisse améliorer ces déterminations des rendements de pulvérisation en mesurant l'épaisseur des dépôts obtenus sur un quartz placé face à l'échantillon, mais cette méthode ne permet pas de mesurer les rendements de pulvérisation obtenus sous pression partielle d'un gaz actif (voir chapitre III).

Après correction des différences de durée du bombardement, le rapport des profondeurs[x] vaut 2,75 ± 0,5 alors que le rapport des courants s'élève à 3,0 ± 0,1. L'accord de ces résultats est satisfaisant. D'autres expériences ont été effectuées sur des échantillons monocristallins de cuivre bombardés à l'argon, en mesurant les profondeurs au microscope optique par différence de profondeur de mise au point. Elles ont fourni des résultats semblables.

De plus, dans le cas des échantillons de cuivre notamment, l'émission en "prépic" (voir appendice 6) mesurée avec un défaut énergétique de l'ordre de 50 eV peut traduire l'importance du rendement de pulvérisation. Elle varie de façon proportionnelle au rendement des ions Cu^+ de basse énergie cinétique initiale (voir figure II. 2).

Mais il est clair toutefois que des mesures in situ plus précises permettraient peut-être de relever des différences entre les rendements de pulvérisation et d'émission ionique secondaire.

Enfin, avant d'aborder les différents procédés de réduction de ces effets cristallins, il convient de signaler que ces résultats dépendent peut-être de l'ordre de grandeur de l'énergie du faisceau d'ions primaires (un bombardement à très haute énergie 50 keV pourrait conduire à des résultats différents).

II. 4. *Influence des caractéristiques du faisceau primaire sur les effets directionnels*

Nous avons indiqué que la pénétration des ions dans des cibles métalliques varie avec la masse et l'énergie de l'ion considéré : il est probable que les effets de transparence cristalline vont être également modifiés car

---

[x] Ces mesures de profondeurs ont été effectuées avec un appareil Talystep (sorte de comparateur mécanique à très grande sensibilité). Les rendements de pulvérisation sont donc respectivement égaux à 15 atomes par ion et 5,5 atomes par ion suivant que le cristal se trouve en position opaque ou transparente. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles qui ont été mesurées sous incidence normale. Ce n'est pas très étonnant car le rendement de pulvérisation de l'aluminium varie très fortement avec l'angle d'incidence (36).

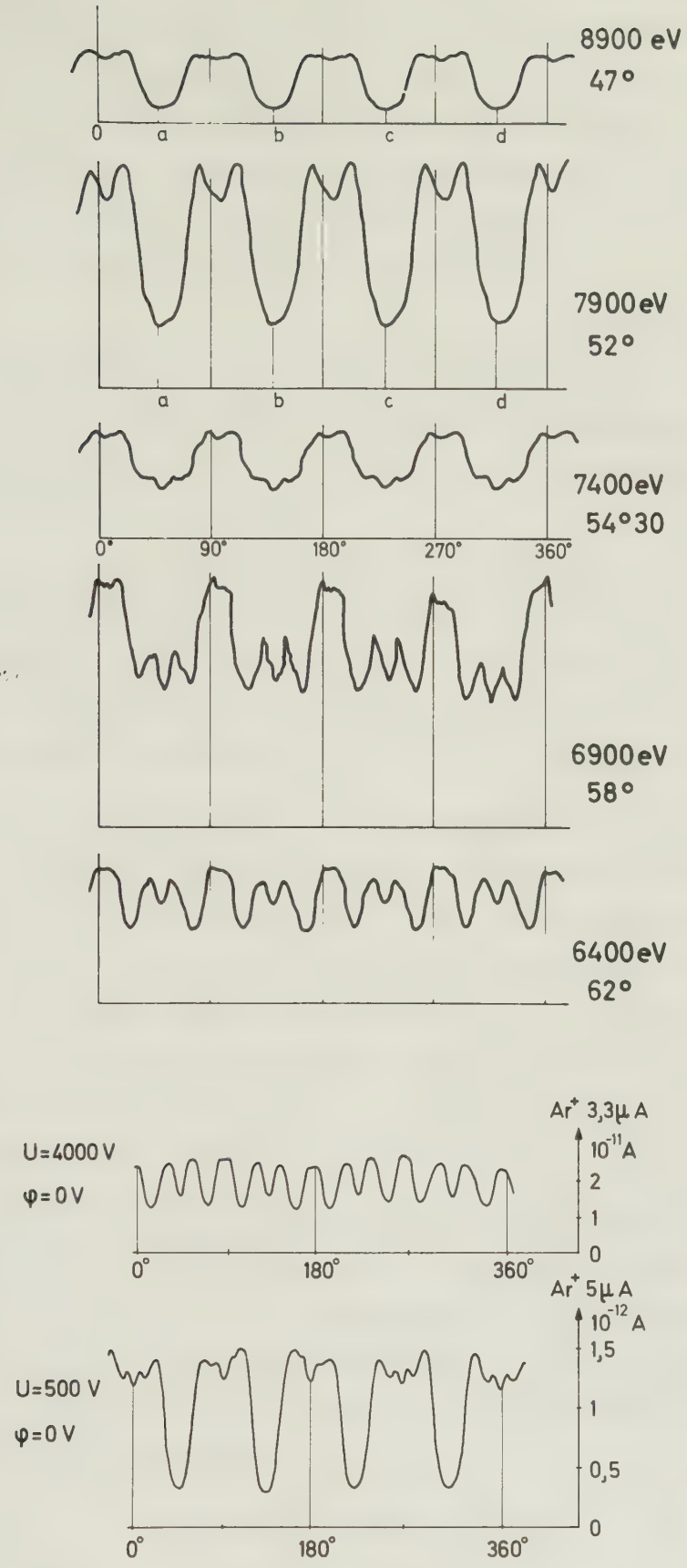


Fig. II - 11, 12 : Modification des effets directionnels observés sur un monocristal de cuivre et sur un monocristal d'aluminium (100) avec l'énergie et l'incidence des ions primaires. Les valeurs de l'énergie des ions primaires (V - U)eφ et de l'angle de l'incidence sont indiquées près des courbes (V = Cte, U, Δ et θ sont variables).

le transfert d'énergie aux atomes des couches superficielles dépend de l'opacité du cristal et ainsi donc des rayons de collisions de sphères dures. Il est probable que masse, énergie et angle d'incidence du faisceau d'ions primaires vont modifier l'amplitude des effets directionnels. Nous allons examiner l'influence de ces paramètres sur les variations de rendement ionique des ions secondaires lents M^+ de faible énergie cinétique initiale émis par des monocristaux de métal M.

Un exemple des variations de transparence est donné sur la figure II. 11, obtenue en modifiant progressivement la tension électrique U d'accélération des ions secondaires et la distance Δ pour maintenir l'impact des ions primaires sur l'axe de l'optique collectrice.

Lorsque l'angle d'incidence θ approche de 45° il apparaît de larges minimums espacés régulièrement de 90°. Nous avons déterminé par diffraction de rayons X que ces minimums d'émission sont obtenus lorsque le faisceau incident est aligné dans les direction <110>,<1$\bar{1}$0> , ... de très grande transparence du cristal (100) examiné.

De même lorsque θ = 62° les minimums les plus accentués correspondent sans doute à un bombardement primaire orienté suivant la famille de directions <211>,<121>,<$\bar{1}$21>..., les autres minimums aux directions <332>, <332> ..... (L'alignement parfait du faisceau dans la famille des directions <211> serait obtenu pour θ = 64°). Lorsque l'incidence vaut 58°, les trois minimums observés doivent correspondre de même aux directions <312>,<111> ,<132>.... Ces résultats sont très proches de ceux qui ont été obtenus dans des expériences d'émission électronique (25, 29). Mais il convient de remarquer que le changement de l'angle d'incidence s'accompagne d'un changement de l'énergie des ions primaires; d'autre part la détermination de cet angle par un calcul simple (voir appendice 1) est sans doute approchée. La comparaison des différentes courbes obtenues dans ces conditions, n'est, par conséquent, pas très facile. Sur la figure II. 12 ont été reportés des résultats analogues obtenus sur l'aluminium.

A) Influence de l'énergie des ions primaires

Ce changement est obtenu en modifiant simultanément les tensions V et U, tensions d'accélération des ions primaires et secondaires de façon à maintenir le rapport $\frac{V}{U}$, la distance de l'objet à la face de l'optique collectrice et l'angle d'incidence ($\theta = 62°$) constants.

L'amplitude des variations de l'énergie des ions primaires au niveau de l'objet e(V - U) est limitée rapidement par la baisse de brillance de la source d'ions lorsque la tension d'accélération des ions diminue.

Pour ne pas être gêné par l'apparition des mécanismes d'ionisation directe (voir chapitre III), nous avons examiné l'échantillon de cuivre précédent, car le rendement de pulvérisation de ce métal est supérieur à celui de l'aluminium et la fixation de l'oxygène de l'atmosphère résiduelle est moins efficace.

L'intensité primaire de 0,55 µA obtenue pour des ions de bombardement de 2400 eV (U = 1500 V, V = 3900 V) était suffisante pour éliminer tout effet chimique sur un échantillon de cuivre placé dans un vide de $5\ 10^{-8}$ torr.

Les résultats des expériences sont reportés sur les courbes de la figure II. 13. On peut constater que l'amplitude des variations du rendement ionique durant la rotation de l'échantillon diminue nettement avec l'énergie des ions incidents :

Le contraste moyen mesuré pour l'ensemble de la rotation de l'échantillon décroît donc avec l'énergie des ions (voir tableau ci-dessous)

Energie de bombardement	Contraste moyen
6200 eV	0,34
4800 eV	0,25
3200 eV	0,15
2400 eV	0,16

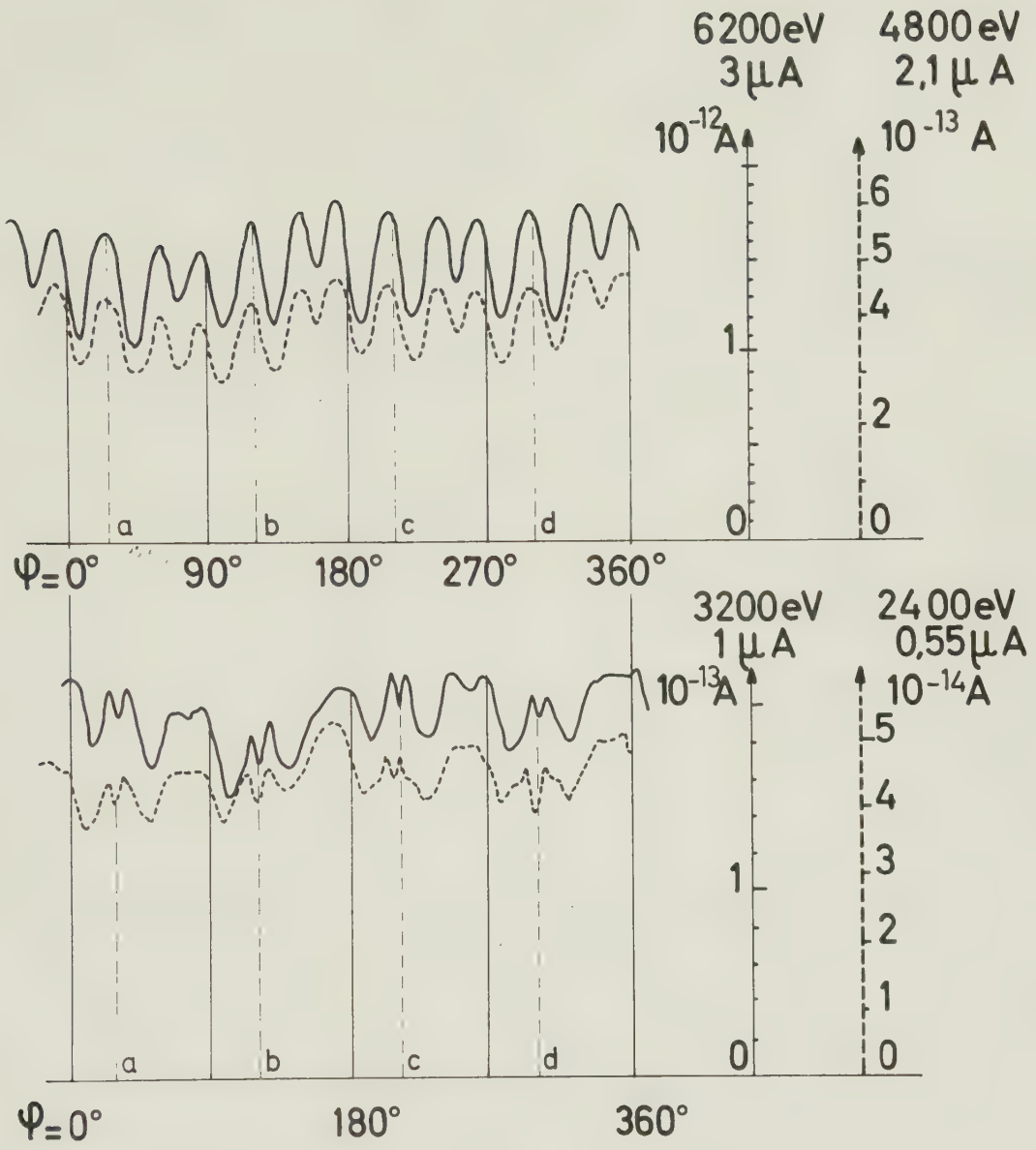


Fig. II - 13: Influence de l'énergie des ions primaires (à angle d'incidence constant) sur les effets directionnels observés sur un cristal (100) de cuivre.

Signalons que la comparaison des intensités ioniques secondaires des différents enregistrements est difficile. En effet d'une part la densité de bombardement est modifiée par le changement de l'aire bombardée (car l'amplitude des tensions de balayage demeure constante). Et d'autre part, la variation de l'énergie des ions primaires entraîne des modifications de la tension U d'accélération des ions secondaires, ce qui a pour effet de changer l'efficacité de la collection des ions secondaires et la bande passante du prisme magnétique.

Une réduction de l'énergie des ions primaires entraîne un accroissement des rayons de sphères dures qui pourrait entraîner des accroissements d'opacité plus importantes dans une position opaque que dans une position transparente (voir fig. II. 14)

Position opaque Position transparente

Fig. II. 14 : ——— énergie primaire élevée
------- énergie réduite

Mais,un abaissement de l'énergie des ions primaires accroît également les angles d'ouverture des orientations transparentes. C'est sans doute cette dernière raison qui permet d'observer une structure qui n'était pas résolue auparavant. Celle-ci proviendrait ainsi d'une transparence des directions voisines <111> et <322> puisque les positions angulaires (a, b, c, d) sont décalées de 45° par rapport aux directions <110>.

B) Influence de la masse des ions primaires

Examinons maintenant ce même échantillon de cuivre avec différents ions primaires obtenus en changeant le gaz rare contenu dans le canon. Les résultats des expériences, effectuées dans les conditions habituelles de l'analyseur (V - U = (10.000 - 3800) V, θ= 62°), ont été reportés sur les courbes de la figure II. 1.

Les positions des directions de transparence du réseau vis-à-vis des ions néon ne sont pas différentes de celles observées pour l'argon, et leur transparence est plus importante que dans le cas des ions argon. On continue d'observer cette accentuation de la transparence, lorsque l'on dirige sur la cible un faisceau d'ions hélium[x]. Le passage d'une orientation opaque à une orientation transparente s'effectue de façon beaucoup plus rapide (c'est-à-dire pour de faibles variations de (φ) que dans le cas des bombardements Ne^+ et surtout Ar^+.

Comme précédemment on peut caractériser les différents résultats expérimentaux par le contraste moyen :

Ion primaire	Contraste moyen
Argon	0,35
Néon	0,50
Hélium	(0,52)

Il est assez difficile de définir un contraste moyen dans le cas de l'hélium car cet enregistrement présente des structures qui ne sont pas résolues avec l'argon ou le néon, les maximums étant en quelque sorte dédoublés.

Pour expliquer ces résultats, on doit admettre que la réduction de la masse de l'ion primaire produit, outre la diminution des angles

---

[x] L'augmentation de brillance du canon ne suffit à éliminer tout effet chimique au cours du relevé de cette courbe que si l'on accroît la densité de bombardement en supprimant le balayage. Le rendement de pulvérisation du cuivre, bombardé sous incidence normale, chute en effet considérablement : Ar^+ 6 atomes/ion, Ne 3 atomes/ion, He 0,2 atome/ion. Pour ces mêmes raisons, il est difficile de bombarder ces échantillons d'aluminium en dehors de tout effet chimique avec du néon et surtout avec de l'hélium.

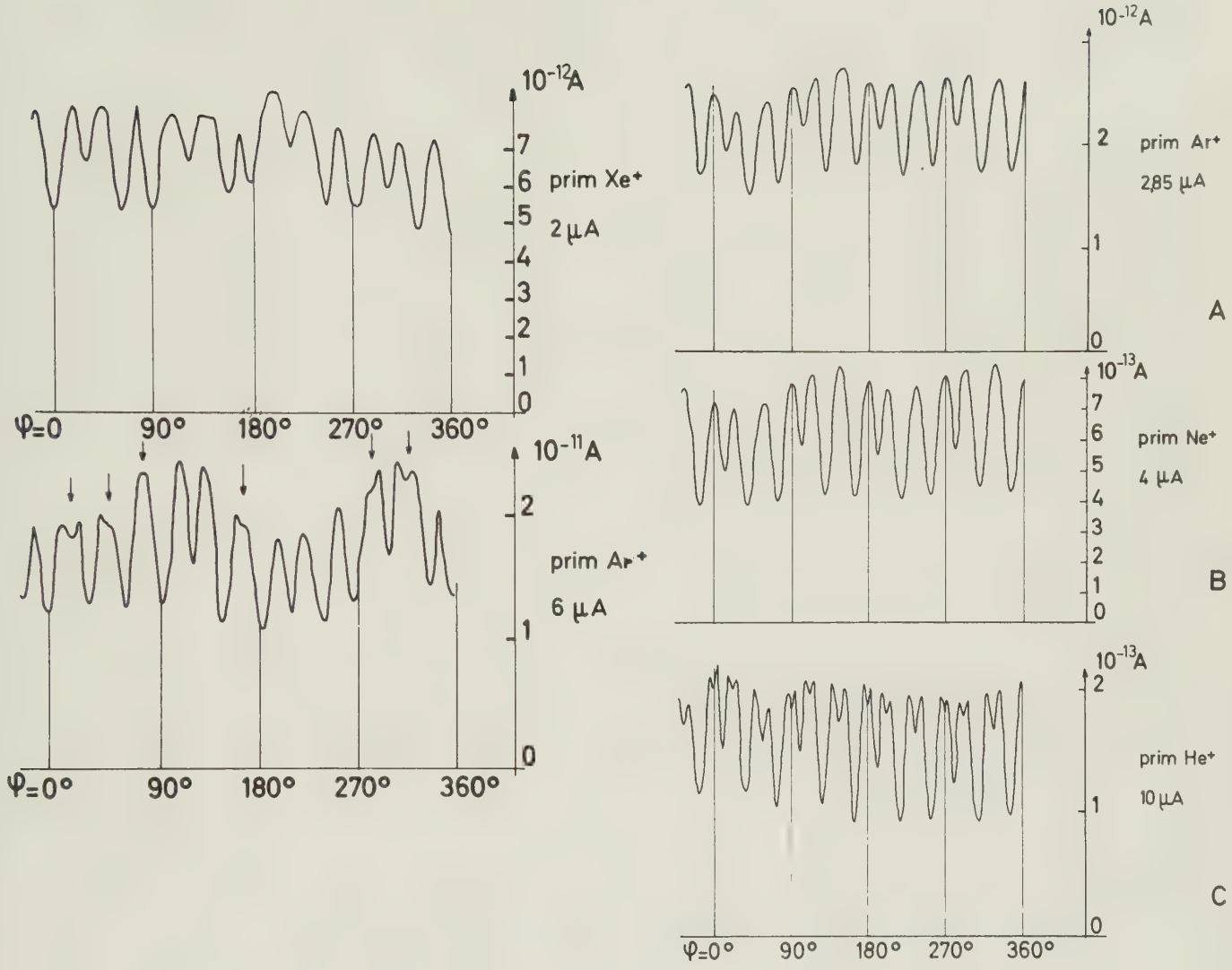


Fig. II - 15, 16: Modification des effets directionnels, observés sur des monocristaux de cuivre et d'aluminium d'orientation (100), avec la masse des ions primaires.

"d'ouverture" des directions transparentes, $\Psi \sim Z_1^{1/3}$, des modifications des rayons de sphères dures qui font apparaître de nouvelles directions de transparence. Mais on peut également supposer que l'état cristallin de l'échantillon est meilleur dans le cas d'un bombardement par des ions hélium parce que le rapport de masse hélium - cuivre ne favorise pas la création de défauts. Certaines orientations de l'échantillon peuvent alors être relativement transparentes vis-à-vis de ces ions. Des résultats analogues s'observent dans le cas des monocristaux d'aluminium bombardé par des ions argon, krypton et xénon (voir fig. II. 16) :

Ion primaire	Contraste moyen
Xénon	0,52
Krypton	0,64
Argon	0,72

Dans ce cas également on constate une modification de l'aspect de détail des courbes $I(Al^+) = f(\ )$, certaines structures sont résolues dans le cas d'un bombardement argon mais pas dans le cas d'ions plus lourds.

Remarque :

Nous avons rappelé (§ II. 2. C) que la profondeur de pénétration des ions canalisés dans un réseau dépendait essentiellement de leur vitesse v plutôt que de leur énergie E ou de leur masse m. On peut se demander s'il n'en serait pas de même des effets de transparence cristalline observés en émission ionique secondaire :

$$E = eV = = \frac{1}{2} mv^2$$

dans les expériences à énergie variable $\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{E}{\Delta E}$

dans les expériences à masse variable $\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{m}{\Delta m}$

Comparons donc les résultats obtenus :

- Lors d'une variation de l'énergie primaire de 6200 eV à 3200 eV, le contraste varie de 0,34 à 0,15 soit de 0,19 lorsque $\frac{\Delta E}{E} = 0,485$.

- Avec ceux qui sont mesurés lors d'un changement de masse de l'argon au néon, la transparence varie de 0,35 à 0,50 soit de 0,15 lorsque $\frac{\Delta m}{m} = 0,5$.

Les résultats paraissent donc assez voisins, mais il serait sans doute difficile de poursuivre la comparaison plus en détail car la caractérisation du contraste moyen est assez grossière ; il serait sans doute préférable de comparer les intensités dans deux positions angulaires de l'échantillon dont on aurait déterminé l'orientation cristallographique.

C) Changement d'angle d'incidence

Il est bien évident que ces variations d'émission ionique qui sont produites par les changements de pénétration des ions incidents rendent difficile un grand nombre d'applications de l'analyse par émission ionique. On peut se demander s'il ne serait pas possible de réduire ces effets en modifiant l'incidence du faisceau primaire sur la cible.

Utilisant un faisceau presque tangent, on réduit fortement la composante normale à l'échantillon de la vitesse des ions primaires ; les variations des profondeurs de pénétration des ions primaires dans la cible pourraient ainsi diminuer et par là l'amplitude des variations des rendements ioniques.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné l'évolution des courbes $I = f(\Psi)$ lorsque la tension U appliquée à l'objet est élevée progressivement, la tension d'accélération des ions primaires demeurant fixe (V = 10.000 V). On peut constater d'après les résultats obtenus sur un échantillon monocristallin d'orientation quelconque (voir fig. II. 17) qu'il existe bien un effet marqué comme le résume le tableau ci-après.

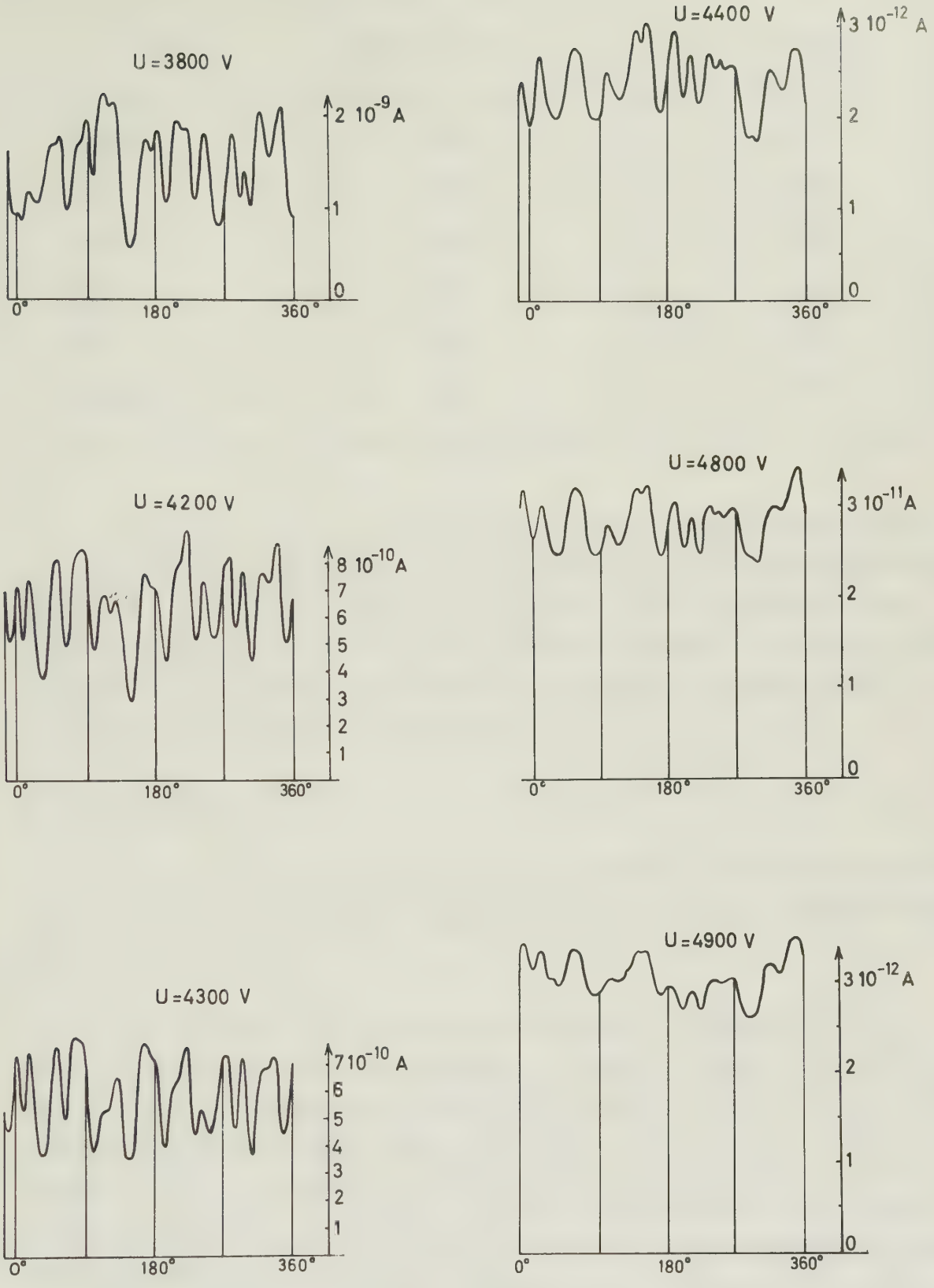


Fig. II - 17: Réduction de l'angle d'incidence : influence sur les effets directionnels observés sur un monocristal d'Al d'orientation quelconque.

U en volts	Angle d'incidence	Contraste moyen
3800 V	62°	0,72
4200 V	68°	0,65
4300 V	69°	0,58
4400 V	71°	0,40
4800 V	79°	0,25
4900 V	81°	0,22

On constate qu'il se maintient des effets cristallins même dans le cas d'une très forte incidence. Dans ces conditions, les effets directionnels traduisent peut-être une certaine transparence entre les familles des plans réticulaires et non plus par les rangées atomiques du cristal ; cette hypothèse a été envisagée par Lindhard (41) et mise en évidence dans des simulations de collisions à l'ordinateur (43).

II. 5. Conclusion

Nous avons montré d'une part que les effets de transparence se traduisaient pratiquement de la même façon sur toutes les espèces ioniques émises par un même échantillon.

D'autre part, nous avons essayé de réduire l'importance de ces effets en modifiant l'énergie, la masse et l'angle d'incidence des ions primaires. Mais il se maintient toujours des contrastes cristallins en émission ionique. Une méthode assez simple consisterait à multiplier le nombre de sources d'ions et à bombarder simultanément l'échantillon dans un grand nombre de directions. On pourrait obtenir ainsi une certaine compensation statistique de ces effets directionnels. Mais on pourrait également obtenir un résultat analogue en animant l'échantillon d'un mouvement de rotation rapide autour de l'axe de l'optique collectrice, méthode qui serait difficilement compatible avec l'observation d'images de distribution.

CHAPITRE III

MODIFICATION DES EFFETS DIRECTIONNELS PRODUITS PAR LA CHIMISORPTION D'UN GAZ A LA SURFACE DES ECHANTILLONS

III. 1. Introduction

Nous avons examiné au chapitre précédent l'influence de la masse et de l'énergie des ions primaires sur les variations des rendements d'émission ionique secondaire des échantillons monocristallins.

Il a été montré par d'autres auteurs que la chimisorption d'un gaz (oxygène par exemple) a une grande influence sur les rendements d'émission ionique secondaire des échantillons métalliques polycristallins (76, 77, 78).

Nous nous proposons d'étudier, sur des échantillons monocristallins de différents métaux, les modifications des effets directionnels qui résultent de l'adsorption d'un gaz chimiquement actif. La structure cristalline de la couche ainsi formée varie en effet d'un métal à l'autre : la fixation des atomes du gaz s'effectue soit sur des sites définis du réseau cristallin de surface (par exemple des noeuds dans le cas de l'oxygène sur le nickel), soit en formant une couche ordonnée ou non, sans relation directe avec le réseau métallique sous-jacent (oxyde non épitaxique ou amorphe).

En effet,suivant la nature de ces sites d'adsorption, les atomes adsorbés pourront constituer un obstacle mécanique plus ou moins efficace à la pénétration des ions primaires dans les directions transparentes du réseau de l'échantillon. Mais la fixation d'éléments chimiquement actifs peut également entraîner des déplacements des atomes métalliques superficiels du cristal qui pourrait aussi contribuer à une modification des effets directionnels. Sur certains métaux (Al, Mg) cette fixation est suivie de plus d'un ré-arrangement des atomes de surface qui peut conduire, par exemple, à une incorporation des atomes d'oxygène dans le réseau et qui, sans doute, a pour effet d'accroître les distorsions locales du réseau cristallin superficiel.

Mais il ne faut pas perdre de vue que le bombardement primaire peut modifier aussi les conditions de cette chimisorption et la composition des couches proches de la surface (notamment en poussant les atomes d'oxygène par impact direct ...).

Nous examinerons successivement des échantillons métalliques monocristallins (aluminium, zirconium, cuivre, nickel) et quelques alliages, lorsque le bombardement primaire est appliqué sous pression partielle d'oxygène ou d'azote. Mais il nous sera utile de rappeler au préalable quelques données expérimentales relatives aux processus d'émission directe des ions secondaires résultant de la nature des liaisons entre éléments (effet chimique).

III. 2. Quelques données expérimentales

A) Généralités

Quand un échantillon métallique est bombardé sous vide poussé par un faisceau d'ions inertes de densité suffisante, l'émission ionique secondaire résulte de la désexcitation spontanée, au voisinage immédiat de la surface, des atomes ou groupements d'atomes éjectés au cours de la pulvérisation. Il s'agit des mécanismes cinétiques d'émission ionique (79, 80).

Lorsque les éléments entrent dans une combinaison chimique à caractère ionique, les particules peuvent être directement arrachées à l'état d'ions sans qu'il y ait des électrons disponibles pour venir les neutraliser au moment de leur sortie. Le rendement d'émission ionique (nombre d'ions secondaires d'une espèce donnée émis par ion incident) est alors fortement accru. C'est notamment le cas des solides ioniques sur lesquels on observe des taux d'ionisation voisins de l'unité (78, 79, 81, 82).

Sur des échantillons métalliques, il est possible de produire cette émission par "ionisation directe" soit en créant des liaisons chimiques à caractère ionique par implantation d'ions primaires formés à partir d'éléments actifs (ions O_2^+, Cl_2^+) (76, 83), soit encore en bombardant avec des ions de gaz rare en présence d'un gaz actif (oxygène par exemple) appliqué sous pression partielle réduite au voisinage de l'échantillon (76,77,84,85).

B) Chimisorption d'un gaz durant le bombardement

Dans ce dernier cas, la quantité de gaz fixé à la surface de l'échantillon dépend naturellement des coefficients d'attachement et de la valeur de la pression partielle du gaz. Mais, comme au cours de la pulvérisation les atomes chimisorbés sont éjectés au même titre que les atomes de la cible métallique, la quantité de gaz fixée dépend aussi du rendement de pulvérisation de la cible et varie avec la densité du bombardement primaire. Les expériences sont donc conduites en équilibre dynamique, la surface de l'échantillon étant constamment renouvelée sous l'effet du bombardement primaire.

L'intensité de l'émission d'ions M^+ par une cible de métal M, demeure d'abord constante tant que le nombre d'atomes arrachés à la cible demeure très supérieur à celui des molécules du gaz se fixant à sa surface; mais, à partir d'une certaine pression, lorsque le recouvrement de la surface par les atomes du gaz devient appréciable, les mécanismes d'émission "directe" prennent progressivement la relève des mécanismes cinétiques, ce qui a pour effet de faire croître rapidement les intensités ioniques. Quand, en régime permanent, la surface est saturée, les courants ioniques se stabilisent et la courbe donnant l'intensité de l'émission d'une espèce ionique en fonction de la pression tend vers un palier.

Le rapport des intensités d'émission mesurées au niveau des deux paliers, caractérise, pour un métal et un gaz donnés, l'efficacité du mécanisme d'émission directe[x] : la chimisorption de l'oxygène multiplie, par exemple, les rendements d'émission ionique Al^+ mesurés sur un échantillon d'aluminium polycristallin par un facteur 130, de même les courants Cu^+ par un facteur compris entre 15 et 25, mais laisse inchangée l'émission de l'or pur. L'adsorption de l'azote est moins efficace sur l'aluminium, l'intensité des ions Al^+ n'étant accrue que de 10 % mais elle reste appréciable pour le chrome (renforcement d'un facteur 20).

---

[x] Dans le cas d'échantillons monocristallins, nous montrerons que ce rapport peut dépendre de l'orientation cristalline de la direction du bombardement.

Remarque

L'examen des ions secondaires émis avec de très faibles énergies cinétiques a permis à d'autres auteurs de comparer les travaux de sortie de différents métaux et de mesurer les variations qui apparaissent par suite de la constitution d'une couche dipolaire losque de l'oxygène ou de la vapeur d'eau sont adsorbées à la surface des échantillons (86). Mais ils ont montré également que les fortes augmentations des rendements d'émission ionique secondaire produits par "effet chimique" n'étaient pas la conséquence des modifications du potentiel de surface (87), comme certains le prévoyaient (88).

C) Quelques résultats

a) Les mécanismes d'émission directe modifient fortement la distribution énergétique des ions M^+ ; une particule émise avec une faible vitesse initiale voit son intensité bien plus renforcée que celle des ions émis avec de grandes énergies initiales (77) ; mais l'intensité des ions de 500 eV est encore légèrement renforcée dans ces conditions (voir appendice 4).

Les valeurs des rapports des courants cités plus haut correspondent aux ions basse énergie mesurés avec une bande passante énergétique de 12 eV de largeur.

b) Signalons que les modifications des intensités des autres ions multichargés ou polychargés émis par l'échantillon sont nettement moins importantes que celles des ions simples:

Sur l'aluminium, par exemple, l'intensité des ions Al^{++} décroît légèrement alors que celle des ions Al^{+++} s'élève quelque peu avec la pression d'oxygène (78). Les espèces polyatomiques (Al_3^+ , Al_4^+ ....) deviennent moins intenses à l'exception de Al_2^+ dont l'intensité croît légèrement puis se rétablit au voisinage de sa valeur initiale dans le domaine des "hautes" pressions. Mais l'émission des ions moléculaires oxygénés $M(O)_n^-$ et $M(O)_n^+$ s'accroît naturellement avec la pression de l'oxygène (78).

c) La fixation d'oxygène (et sans doute celle de tout autre gaz actif) s'accompagne d'un changement du nombre d'atomes métalliques arrachés par ion incident (89).

Dans le cas d'un échantillon d'aluminium polycristallin, par exemple, le rendement de pulvérisation est réduit dans un rapport 4 lorsque l'on atteint la saturation de la surface en oxygène ; comme parallèlement l'émission d'ions Al^+ se trouve multipliée par un facteur 130, le taux utile de production des ions, rapport du nombre d'ions émis avec des énergies initiales comprises entre 0 et 12 eV et collectés par l'instrument, au nombre total d'atomes de la cible éjectés pendant la même durée de bombardement, est ainsi multiplié par un facteur supérieur à 500 (le taux global d'ionisation, rapport du nombre d'ions émis au nombre d'atomes éjectés diffère du taux utile par le facteur de collection (2)).

Naturellement, pour une compréhension plus fine des mécanismes d'ionisation, il faudrait connaître la modification du spectre d'énergie des atomes d'aluminium arrachés, qui apparaît lorsque de l'oxygène est fixé à la surface de l'échantillon.

D) Cas des alliages métalliques

Les mécanismes chimiques d'émission ionique peuvent également être observés sur des alliages métalliques. L'influence d'une pression partielle d'oxygène sur l'intensité des émissions résultera du caractère ionique des associations métal - oxygène, qui peut différer notablement du comportement des métaux purs qui composent l'alliage. Rappelons à titre d'exemple les résultats observés par d'autres auteurs sur une famille d'alliages cuivre - aluminium (78).

La présence d'oxygène multiplie l'intensité de l'émission d'ions Cu^+ respectivement par un facteur 10^2 et 10^3 sur les alliages cuivre - aluminium à 1,42 % et 8,32 % de concentration massique en aluminium alors que sur le cuivre pur le courant Cu^+ est simplement multiplié par un facteur voisin de 15. Ces résultats traduisent la constitution d'associations chimiques dans lesquelles l'environnement électronique des atomes de cuivre est très fortement modifié : il a été suggéré qu'il pouvait y avoir formation d'anions complexes de la forme $(Al\ O_3)^-$, groupement bien plus électronégatif vis-à-vis des atomes de cuivre que ne l'est l'oxygène seul, sans compter que les atomes d'aluminium favorisent la fixation de l'oxygène. C'est particulièrement manifeste dans le cas des alliages or - aluminium que nous examinerons à l'appendice 4 : une pression partielle d'oxygène se traduit par un renforcement par un facteur 10^3 de l'émission Au^+ sur l'alliage, alors qu'elle n'a aucun effet sur le métal pur.

III.3. Influence de l'oxygène sur les effets directionnels

A) Résultats expérimentaux

1) Monocristal d'aluminium

Elevons progressivement la pression partielle d'oxygène appliquée durant le bombardement d'un échantillon monocristallin par des ions argon, et suivons les variations des courants secondaires en fonction de la position angulaire de l'échantillon.

Les intensités des ions secondaires Al^+ émis avec de faibles énergies initiales augmentent, que le faisceau soit ou ne soit pas orienté suivant une direction transparente du cristal, mais la différence d'intensité d'émission se réduit et puis disparaît (voir fig. III. 1) lorsque l'on atteint la pression de saturation de l'effet chimique (dans le cas d'un faisceau d'ions Ar^+ de 6 $\mu A/mm^2$ de densité, la saturation est obtenue dès 1.10^{-5} torr d'oxygène, mais la pression réelle au niveau de l'échantillon est plus élevée (chapitre I. § 3. A)).

Les renforcements des rendements d'émissions par les mécanismes d'ionisation directe dépendent donc de l'orientation du monocristal examinée : ils sont moins importants en position opaque qu'en position transparente. Dans le cas de l'expérience reportée sur la figure II. 1, nous observons par exemple des rapports compris entre 80 et 310, au lieu de la valeur moyenne 130 qui avait été obtenue sur des échantillons polycristallins (78).

Parallèlement, le seuil de pression d'apparition des mécanismes d'ionisation directe est légèrement plus bas dans le cas d'une position transparente P_1 que dans le cas d'une position opaque P_2 (voir fig. II. 2) sur laquelle on a construit les variations de l'intensité des ions Al^+ de basse énergie en fonction de la pression. L'importance des mécanismes d'ionisation directe sur l'aluminium et la fixation importante de l'oxygène sur ce métal ont pour effet de faire croître très rapidement les courbes $I(Al^+) = f(P)$.

Les courbes représentées sur la figure III. 2 se recoupent en deux points. Pour certaines valeurs de la pression, les courbes qui représentent les variations de l'intensité des ions Al^+ en fonction de la position angulaire, présentent une inversion du contraste. Ce résultat est lié à la transparence des directions examinées, les différentes courbes $I(Al^+) = f(P)$ demeurant très voisines mais ne se coupant pas nécessairement. Signalons que le relevé des variations d'intensité en fonction de la position angulaire doivent être effectuées en tournant l'échantillon très lentement pour le mettre en équilibre de couverture en oxygène quelle que soit la transparence des positions successives.

Lorsque l'on examine les ions Al^+ d'énergies initiales plus élevées, on observe également des renforcements des intensités par les mécanismes d'ionisation directe mais ils sont de moins en moins importants au fur et à mesure que l'énergie initiale des ions s'accroît (ce renforcement de l'intensité des ions émis avec 1000 eV est pratiquement nul)[x]. Par ailleurs, on note une atténuation progressive du contraste cristallin, qui disparaît totalement pour des pressions légèrement plus basses que celles qui correspondent à la saturation.

Toutes les autres espèces ioniques émises par des échantillons monocristallins d'aluminium suivent ce même comportement, notamment les ions polychargés, les ions polyatomiques et les ions qui résultent des mécanismes d'ionisation retardée.

Lorsque l'on opère à haute densité de bombardement primaire, le palier de saturation se trouve rejeté dans le domaine des hautes pressions ; il est suivi par une légère décroissance de l'intensité de tous les ions secondaires émis par l'objet qui provient, entre autres, d'une diffusion d'une partie du faisceau par les molécules du gaz quand la pression dépasse $5\ 10^{-5}$ torr.

Nous avons remarqué aussi que l'intensité des ions AlO^+ continuait à croître au-delà des pressions qui correspondent à la saturation des autres émissions (voir fig. III. 3).

---

[x] En toute rigueur le renforcement dépend de la transparence de la direction examinée.

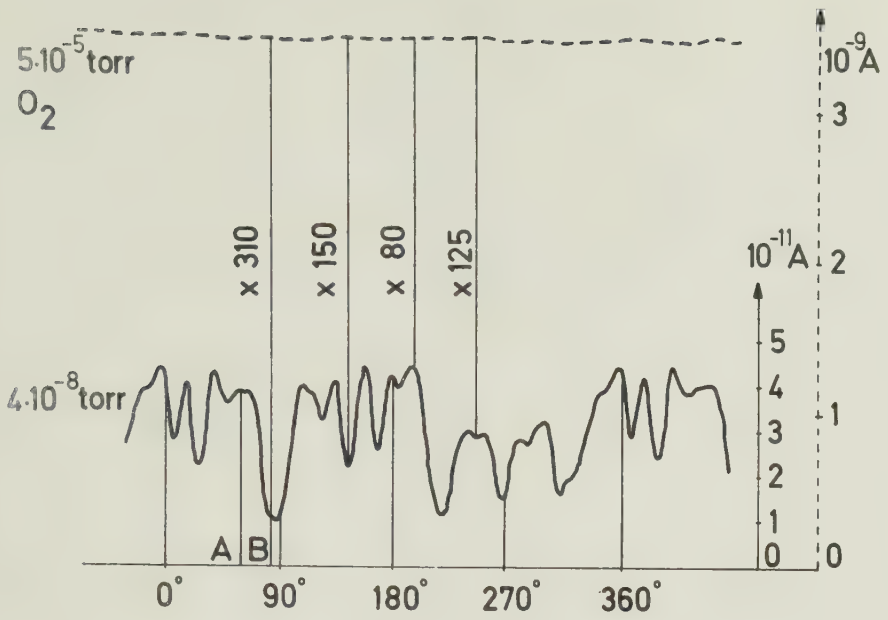


Fig. III - 1: Influence de l'oxygène sur les effets directionnels observés sur l'aluminium (échantillon d'orientation quelconque).

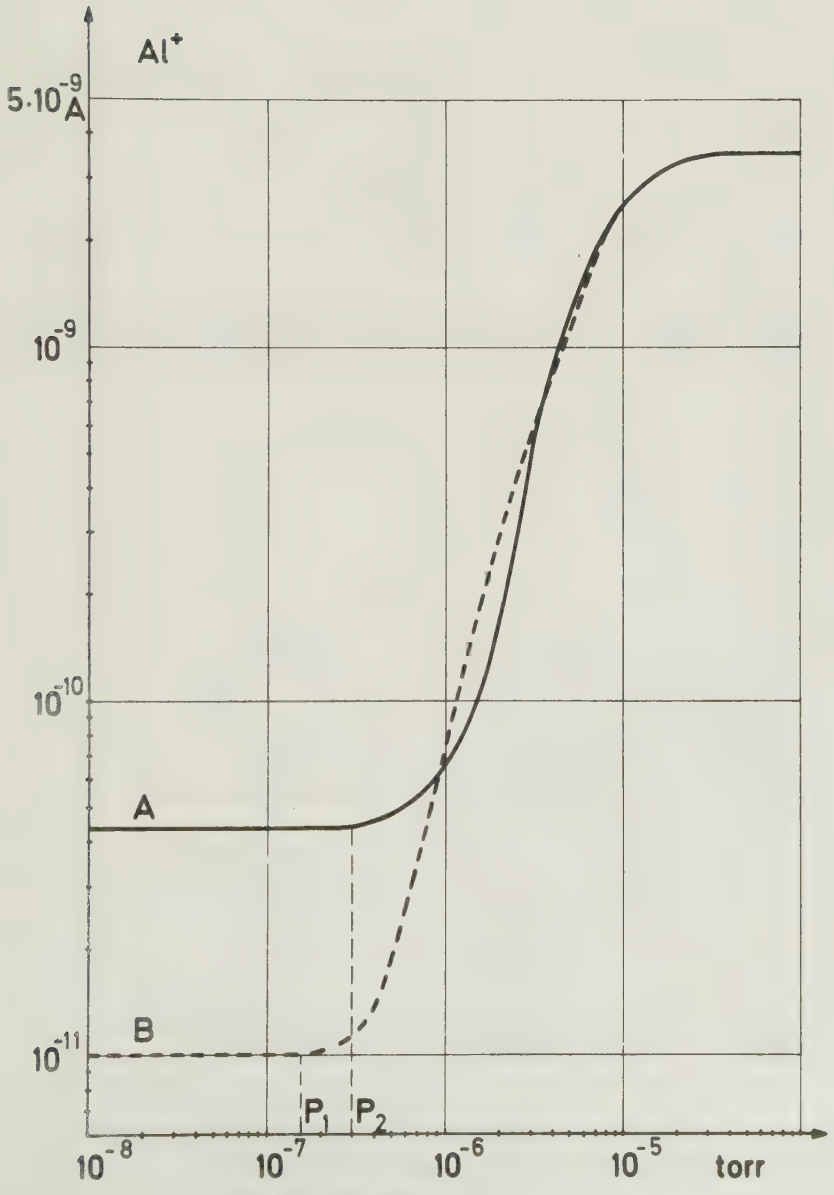


Fig. III - 2: Variation des intensités Al^+ avec la pression d'oxygène dans les positions opaque A et transparente B définies sur la figure III - 1.

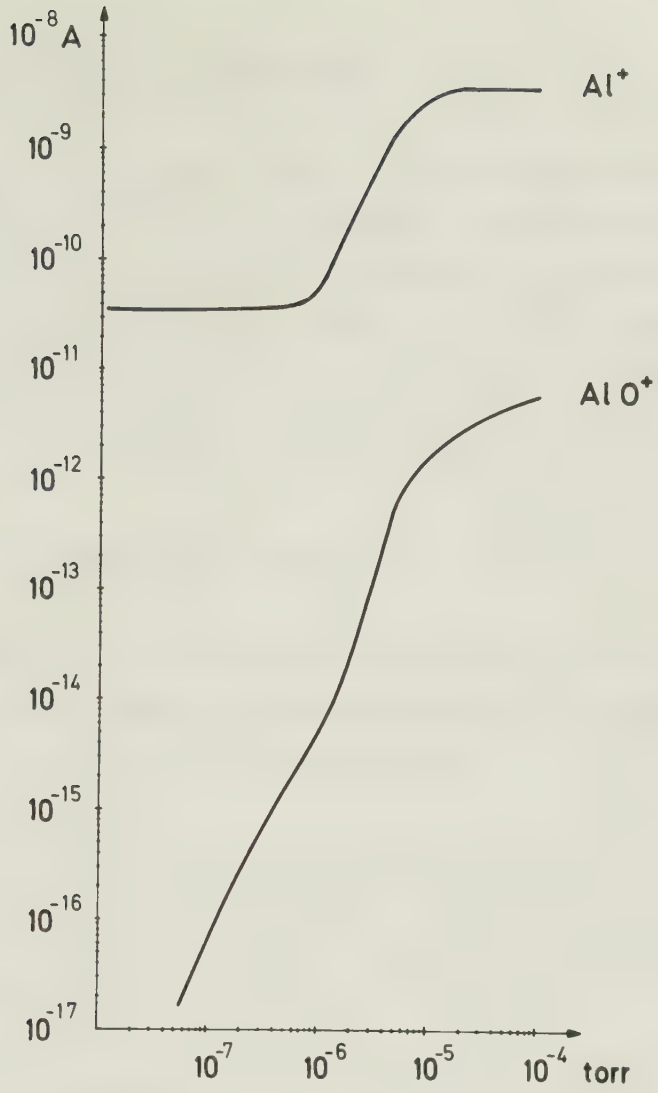


Fig. III - 3: Variation avec la pression d'oxygène des intensités Al^+ et AlO^+ mesurées en position opaque.

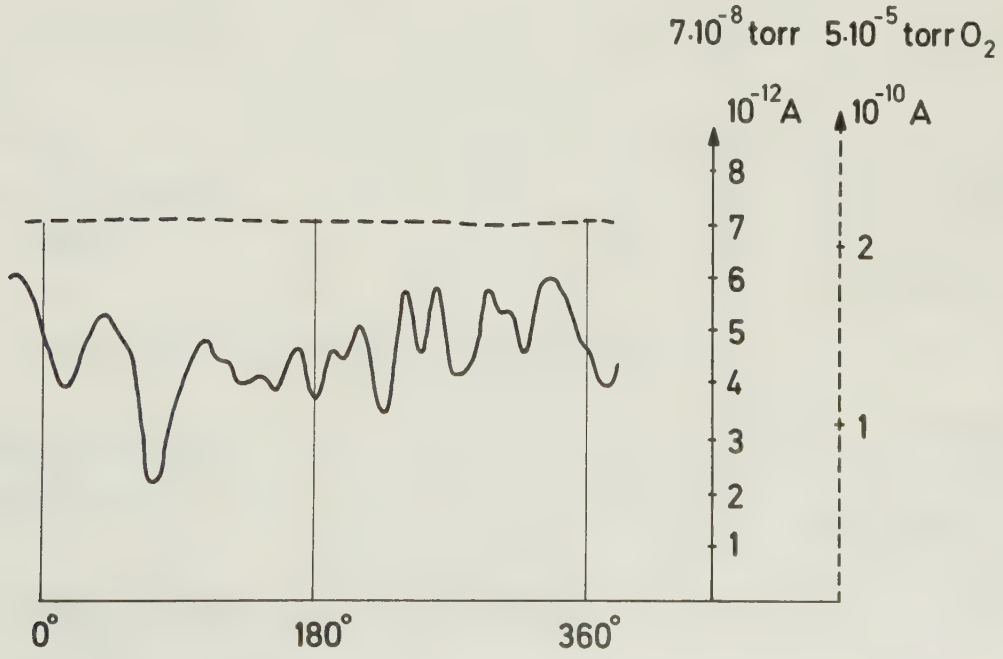


Fig. III - 4: Influence de l'oxygène sur les effets directionnels observés sur un échantillon monocristallin d'alliage zirconium oxygène à 10 % de concentration atomique.

2) Echantillon de zirconium

L'échantillon utilisé était en fait l'échantillon d'alliage zirconium-oxygène (à 10 % at. en oxygène) examiné précédemment (ce qui n'a pas d'importance tant que l'on ne s'intéresse qu'aux changements qualitatifs). L'effet de la chimisorption de l'oxygène ne diffère guère des résultats observés sur l'aluminium (voir figure III. 4) : les rendements d'émission ionique secondaire deviennent indépendants de l'orientation cristalline de l'échantillon dès que la pression d'oxygène atteint $5\ 10^{-6}$ torr.

3) Echantillon de cuivre

Les expériences effectuées sur un échantillon d'orientation (100) de cuivre n'ont pas fourni les mêmes résultats. Les effets de la structure cristalline de l'échantillon se maintiennent :

a) le contraste d'émission varie de 0,36 à 0,25 lorsque l'on porte la pression partielle d'oxygène à 10^{-4} torr (fig. II. 5 a). En abaissant la densité on ne peut guère obtenir une réduction plus importante des effets directionnels précédents.

Monocristal de cuivre ions Ar^+ de 6200 eV	Contraste d'émission	Renforcement de l'émission Cu^+
Vide poussé	0,36	I
Pression d'oxygène forte densité	0,25	Dir. transparente 19 x Dir. opaque 14 x
Pression d'oxygène densité réduite	0,25	Dir. transparente 22 Dir. opaque 19

x Saturation incomplète.

b) la réduction de l'énergie de bombardement primaire diminue l'amplitude des variations des courbes $I^+(Cu) = f(\Psi)$ comme nous l'avons montré au chapitre II. Mais on constate (figure III. 5 b) que dans ces conditions une pression partielle d'oxygène ne réduit guère le contraste des courbes de façon importante, malgré l'accroissement important de l'émission Cu^+ par l'oxygène, accroissement qui est supérieur à celui observé lors des bombardements à énergie normale.

Moncristal de cuivre ions Ar^+ de 2400 eV	Contraste	Renforcement de l'émission Cu^+
Vide poussé	0,22	I
Pression d'oxygène	0,16	Dir. transparente 38 Dir. opaque 34

Le changement de l'énergie des ions primaires s'accompagne d'une modification de la tension d'accélération des ions secondaires (U = 1500 V au lieu de 3800 V) pour maintenir l'angle d'incidence θ. Cette modification produit une réduction de la bande passante énergétique du prisme magnétique 2,6 eV au lieu de 12 eV (voir chapitre I § 1 B) et une modification de la collection des ions secondaires (qui affecte surtout les ions de très faible énergie cinétique initiale).Or les mécanismes d'ionisation directe affectent essentiellement les ions de faible énergie. On comprend donc que l'intensité des ions émis avec des énergies comprises entre 0 et 3 eV soit plus sensible à l'oxygène que celle des ions émis avec des énergies cinétiques initiales comprises entre 0 et 12 eV.

c) dans le cas d'un bombardement primaire par des ions hélium, le rendement de pulvérisation de l'échantillon devient bien plus faible ; on pouvait penser que l'éjection des atomes d'oxygène adsorbés au cours de cette pulvérisation seraient également moins importante et que par là il en serait ainsi du contraste des courbes $I(Cu^+) = f(\Psi)$.

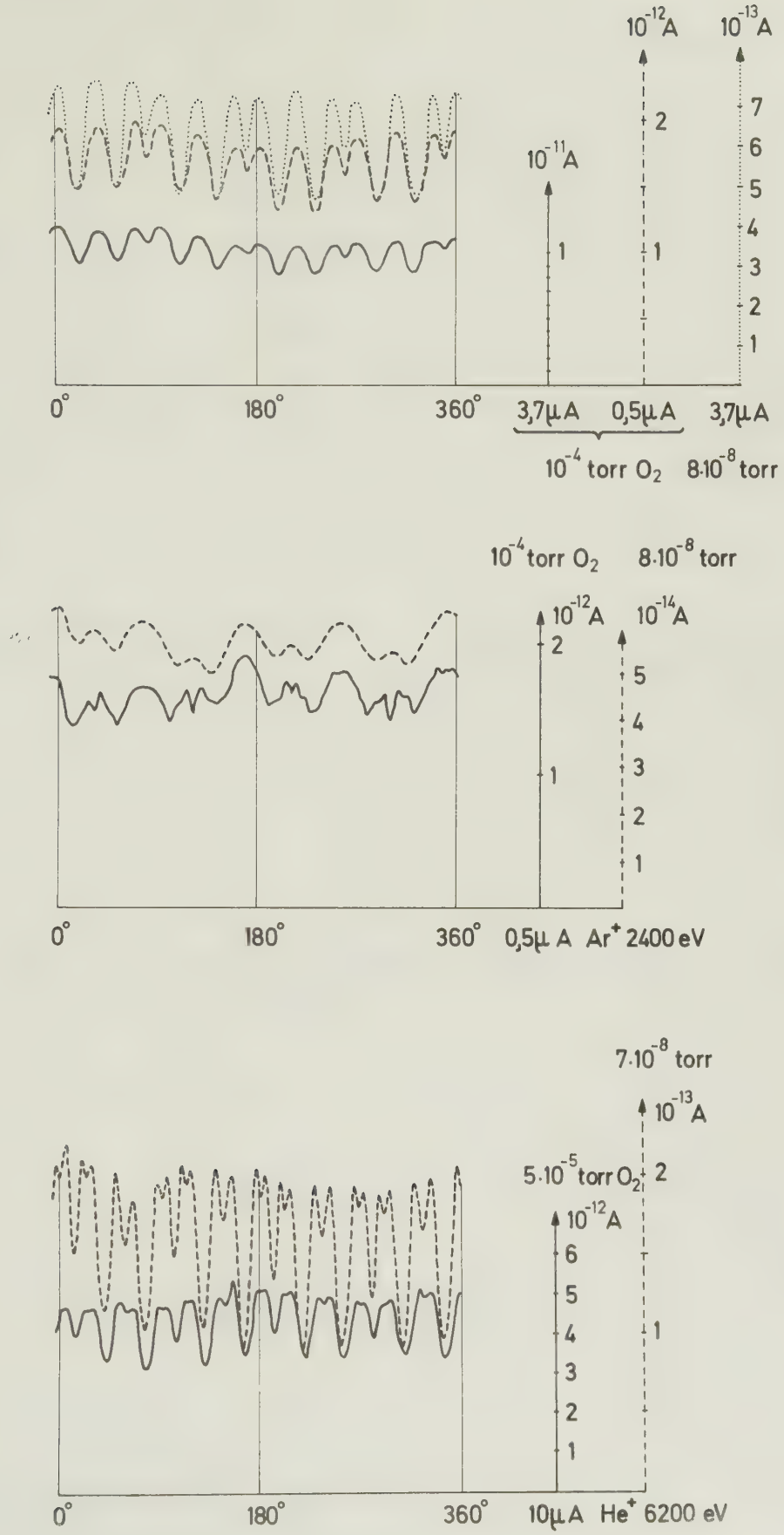


Fig. III - 5: Influence de l'oxygène sur les effets directionnels observés sur un monocristal de cuivre, réduction de la densité (graphique supérieur) et de l'énergie des ions Ar^+ (graphique central) à angle d'incidence constant.

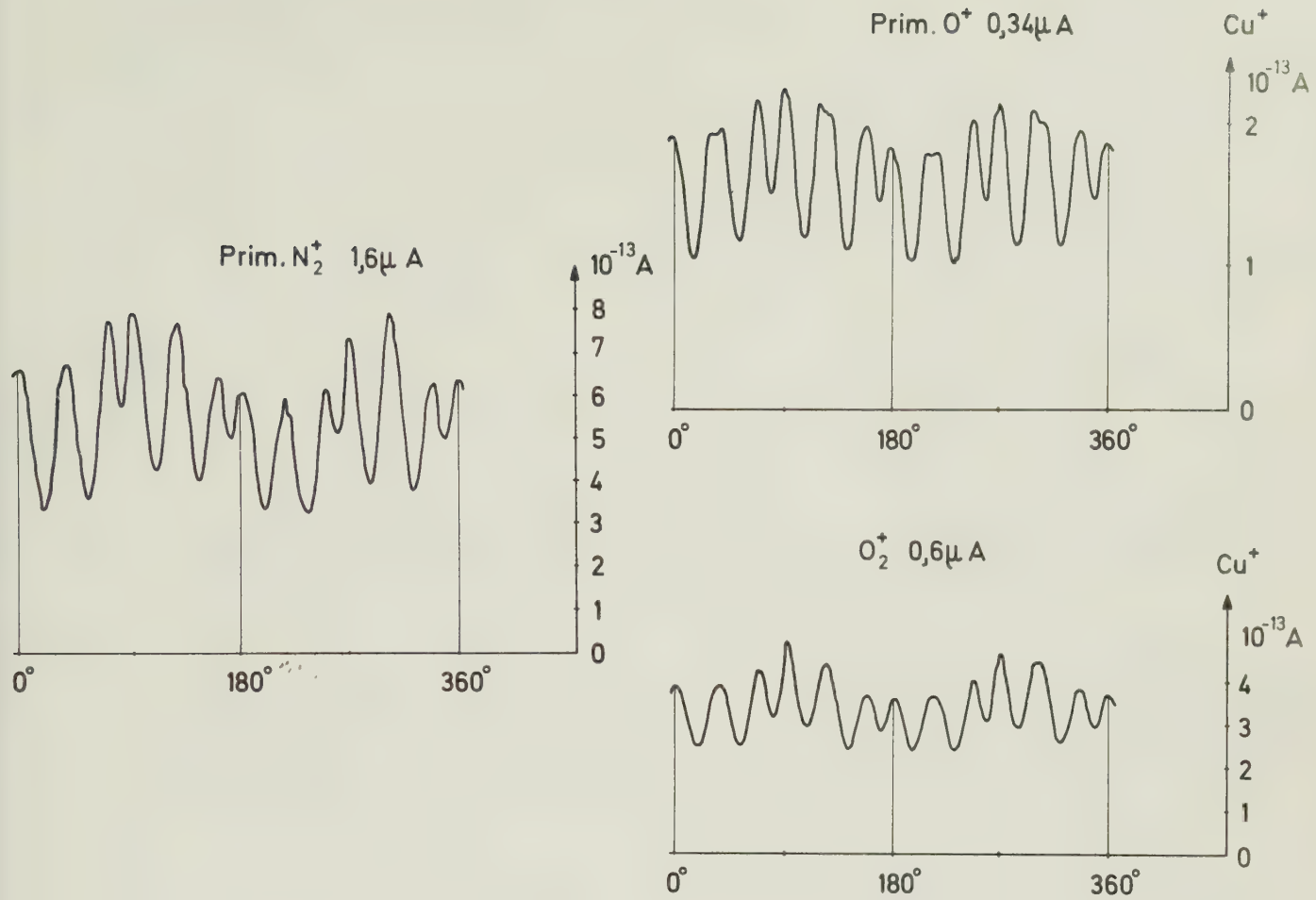


Fig. III - 6: Effets directionnels observés sur un monocristal de cuivre avec des ions primaires O^+, O_2^+ , N_2^+.

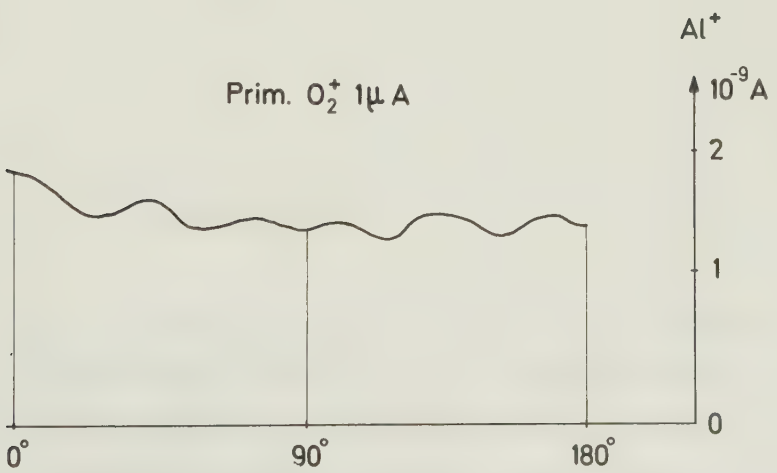


Fig. III - 7: Effets directionnels observés sur un monocristal d'aluminium avec des ions primaires O_2^+ .

Monocristal de cuivre bombardement He^+	Contraste	Renforcement de l'émission
Vide poussé	0,54	I
Pression d'oxygène	0,32	Dir. transparente 37 Dir. opaque 25

Les résultats obtenus (figure III. 5 c), et sur le tableau ci-dessus, montrent que l'on n'aboutit pas à de meilleurs résultats.

d) on pourrait également fixer de l'oxygène sur l'échantillon de cuivre en bombardant directement celui-ci par des ions oxygène. Le contraste des courbes obtenues demeure voisin de celui qui est observé dans le cas d'un bombardement par des ions argon sous vide poussé :

Ion primaire	Contraste
O^+	0,38
O_2^+	0,33
N^+	0,46
N_2^+	0,40

On peut remarquer que les variations des courants ioniques sont un peu moins importantes dans le cas d'un bombardement par des ions polyatomiques (voir figure III. 6). Nous nous étendrons plus loin sur cette possibilité. Le contraste observé avec des ions azote est plus fort et les courants secondaires plus faibles en proportion que dans le cas des ions primaires oxygène.

Signalons au passage que dans le cas d'un échantillon d'aluminium (fig. III. 7), le contraste des courbes obtenues sous bombardement primaire O_2^+ ne dépasse pas 10 %. Ceci résulte de la grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène, de la forte couverture de la surface en oxygène- par suite de la faible valeur du rendement de pulvérisation - et du rapport de masse entre les ions incidents et la cible qui doit réduire l'importance de la réflexion des atomes primaires lorsqu'on passe du cuivre à l'aluminium.

4) Echantillon de nickel (et d'alliage nickel-chrome)

Nous avons examiné l'influence de l'oxygène sous pression partielle, sur les rendements d'émission ionique de deux échantillons d'orientation cristalline (110) : échantillon de nickel pur et alliage nickel - chrome à 3 % de concentration atomique. Plusieurs faits expérimentaux sont à noter :

- Le renforcement de l'émission Ni^+ (de l'ordre de 100 dans une psotion opaque et 280 dans une position transparente) est le même sur le métal et sur l'alliage. Ceci montre que le chrome ne joue pas un rôle analogue à l'aluminium dans les alliages cuivre-aluminium.
- Les courants des ions Ni^+ et Cr^+ mesurés sur l'alliage restent pour toute pression d'oxygène dans un rapport constant (de l'ordre de 10) que les relevés soient effectués suivant une orientation opaque ou transparente (fig. III. 7).

Sur la figure III. 8, nous avons reporté quelques enregistrements des émissions Ni^+ en fonction de la position angulaire de la cible obtenus sur l'alliage nickel - chrome (sur le métal pur, les résultats sont identiques). Lors de la saturation de la surface en oxygène, on peut observer une réduction du contraste cristallin des courbes (0,65 sous vide poussé, 0,22 sous 10^{-4} torr), mais pas une disparition totale des effets directionnels.

Initialement, une pression partielle d'oxygène a pour effet d'accroître l'intensité des ions Ni^+ et Cr^+ sans changer notablement l'aspect des enregistrements; mais, lorsque la pression devient plus élevée, on observe des minimums assez accentués dont l'espacement angulaire est 90° et la position angulaire n'a pas de relation directe avec celle des minimums

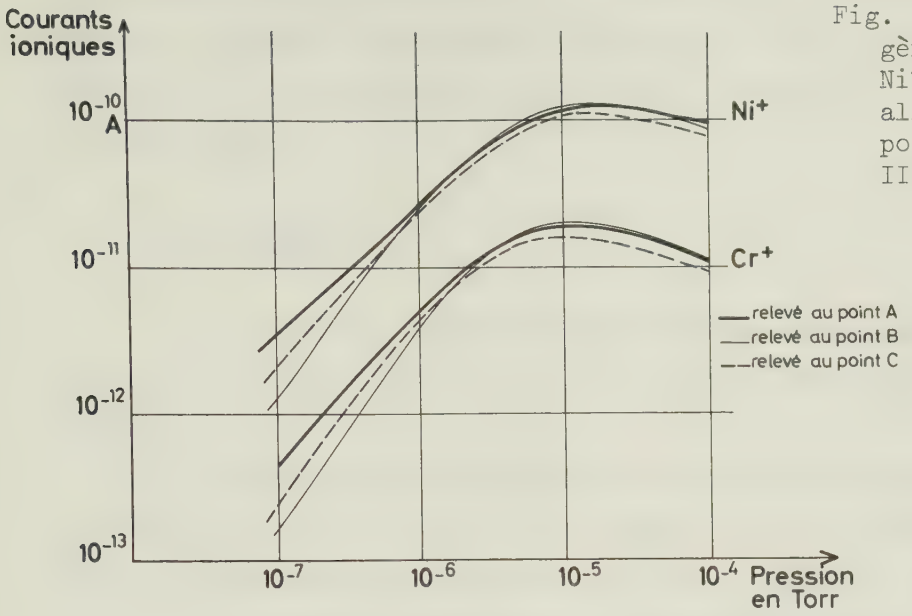


Fig. III - 7: Influence de l'oxygène sur les émissions ioniques Ni^+ et Cr^+ mesurées sur un alliage nickel-chrome dans les positions A, B, C de la figure III - 8.

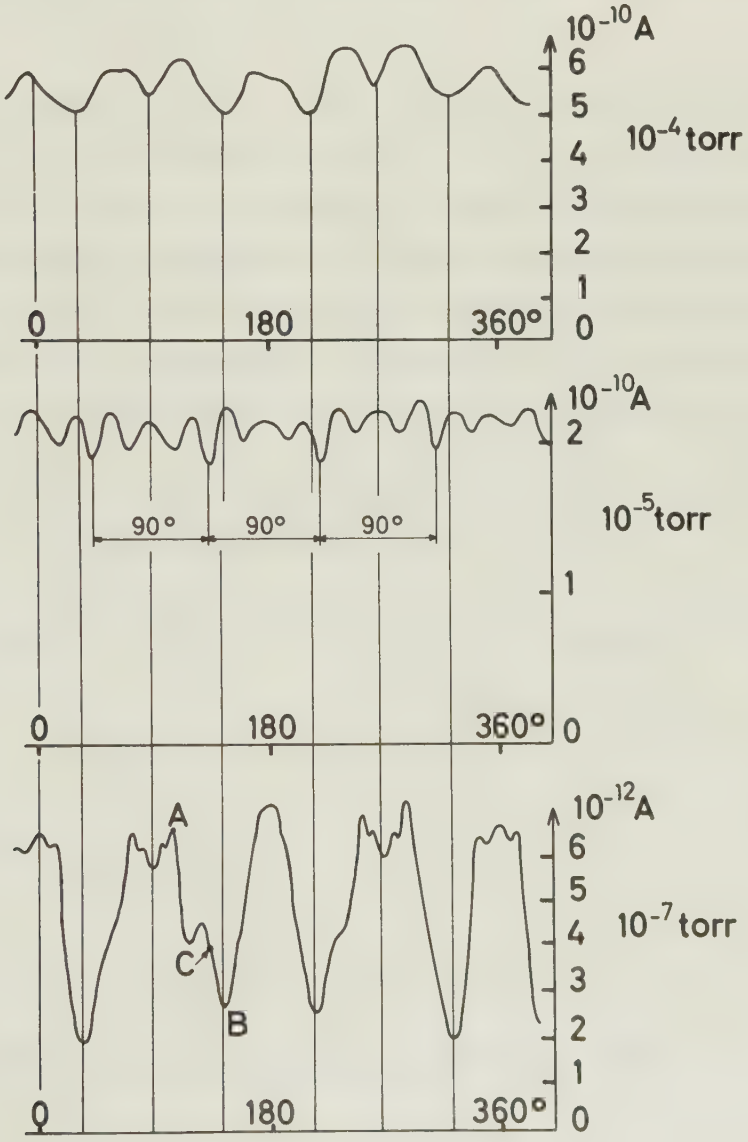


Fig. III - 8: Modification des courbes $I(Ni^+) = f(\Psi)$ observées sous différentes pressions d'oxygène.

des courbes relevées sous vide poussé ou en saturation d'oxygène. La période des courbes devient égale à 90° et non plus 180° comme elle l'est en basse pression sur des monocristaux d'ionisation (110). A eux seuls, les effets d'opacité et de variation de couverture en oxygène ne peuvent expliquer ce comportement.

B) Discussion

Les résultats expérimentaux obtenus sur le cuivre et le nickel d'une part, sur l'aluminium et le zirconium d'autre part sont fort différents :

La fixation de l'oxygène sur la surface entraîne soit une disparition totale de tous les effets directionnels (aluminium et zirconium) soit seulement une réduction du contraste cristallin observé en émission ionique secondaire. La principale raison de ce comportement est la différence des affinités chimiques de ces métaux pour l'oxygène.

D'autres expérimentateurs (82) ont notifié des résultats comparables obtenus dans des expériences voisines : le contraste des dépôts constitués sur un collecteur transparent au cours de la pulvérisation d'échantillons monocristallins (contraste qui résulte des mécanismes d'éjection dans des directions préférentielles des particules au cours de la pulvérisation, voir appendice 3) disparaît totalement pour des échantillons d'aluminium lorsque les bombardements sont effectués sous pression partielle d'oxygène ; mais dans le cas des échantillons de cuivre, le contraste est quelque peu réduit mais demeure très appréciable, même sous forte pression d'oxygène, comme le montre le tableau ci-dessous.

Pression en torr	Contraste
$4\ 10^{-7}$	0,61
$2\ 10^{-4}$ oxygène	0,33

(valeurs mesurées sur la figure 8 de la référence (82)).

1.) *Cas de l'aluminium et du zirconium*

l'adsorption de l'oxygène sur ces métaux a pour effet de faire disparaître totalement le contraste cristallin quelle que soit l'espèce ionique examinée. Le cristal devient uniformément opaque aux ions incidents, résultat qui n'est pas en relation avec les mécanismes "d'ionisation directe" qui apparaissent dans ces conditions.

Les atomes d'oxygène doivent constituer des obstacles mécaniques à la pénétration des ions, et de plus, ils déplacent les atomes métalliques des couches superficielles de leur site.

a) *Rendement de pulvérisation*

Nous avons montré au chapitre précédent que les effets de transparence cristalline affectaient de façon comparable les particules neutres (pulvérisation) et les ions secondaires (émissions secondaires) éjectés par le bombardement ionique primaire. Une conséquence des résultats obtenus en émission ionique sous pression partielle d'oxygène, devrait être que les rendements de pulvérisation d'échantillons métalliques d'aluminium et de zirconium deviennent dans ces conditions indépendants de leur orientation cristalline.

Il est facile de montrer qu'il en est ainsi[x] en examinant les reliefs produits par exemple au cours de la pulvérisation prolongée d'échantillons polycristallins (de la tôle laminée par exemple), chaque grain ayant une orientation cristalline différente par rapport au faisceau d'ions.

Un bombardement sous vide poussé déchausse fortement les cristallites placés dans des positions transparentes vis-à-vis du faisceau d'ions. Mais ce n'est plus le cas lorsque le bombardement est effectué sous pression

---

[x] Dans certains cas les enregistrements des courants ioniques $I(Al^+)$ en fonction de la position angulaire ne demeurent pas parfaitement constants ; une légère ondulation provient de petites variations de l'angle d'incidence du faisceau sur la cible par suite de légers défauts de montage de l'échantillon (inclinaison).

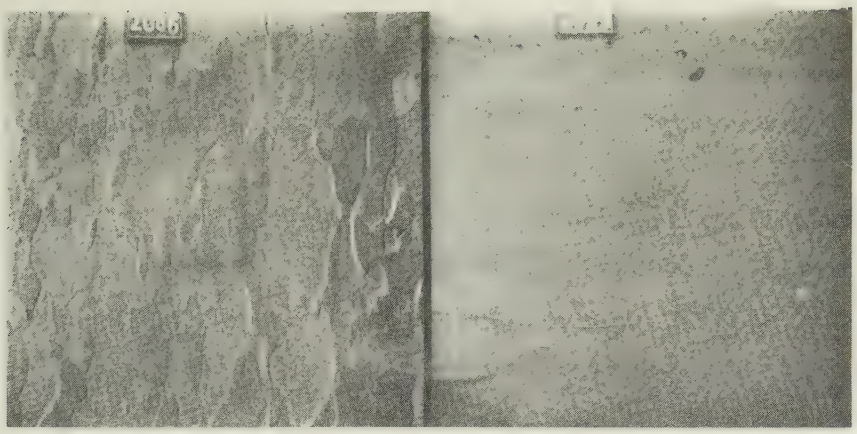


Fig. III - 9: Observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon polycristallin d'aluminium bombardé 10 minutes par un faisceau Ar^+ de 6 $\mu A/mm^2$.

Fig. III - 10: Même expérience qu'en III - 9: le bombardement a été maintenu 40 minutes et effectué sous $5\ 10^{-5}$ torr d'oxygène.

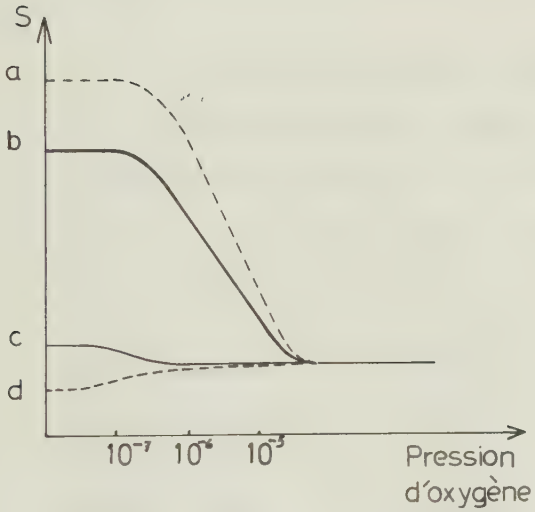


Fig. III - 11: Schéma des variations des rendements de pulvérisation de l'aluminium avec la pression
a - en position opaque,
b - sur un polycristal
c - en position transparente
d - en position très transparente.

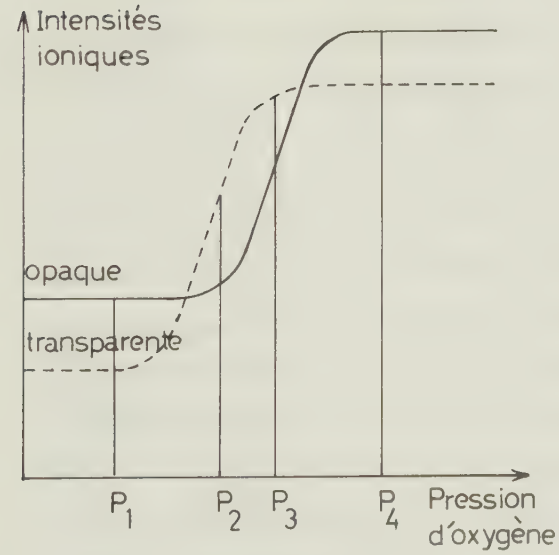


Fig. III - 12: Schéma des évolutions des rendements ioniques avec la pression d'oxygène.

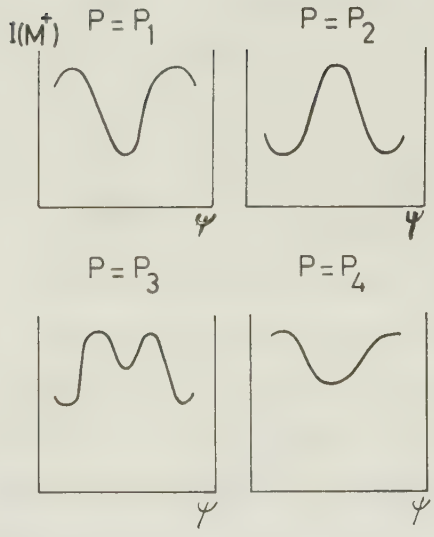


Fig. III - 13: Modification des effets directionnels avec la pression. Les valeurs P_1 P_2 P_3 P_4 correspondent à celles de la figure III - 12.

partielle d'oxygène. Le microscope électronique à balayage permet de mettre facilement en évidence ces résultats.

- Figure III - 9 : le bombardement de l'échantillon d'aluminium par un faisceau d'ions argon de 6 $\mu A/mm^2$ de densité a duré 10 minutes, la pression dans l'enceinte s'élevait à $7\ 10^{-8}$ torr. La profondeur moyenne de l'attaque atteint 5 microns, mais elle varie de plusieurs microns d'un cristal à l'autre.

- Figure III - 10: le même faisceau a bombardé l'échantillon pendant 40 minutes sous une pression partielle d'oxygène de $5\ 10^{-5}$ torr. Les différences de relief sont alors très faibles (inférieures à 500 Å) d'après des mesures stéréoscopiques ; elles ont pour origine un polissage électrolytique initial imparfait de l'échantillon.

Nous avons rappelé d'autre part § III. 2. C. c que l'adsorption de l'oxygène avait pour effet de réduire d'un facteur 4 le rendement de pulvérisation (mesuré en nombre d'atomes métalliques éjectés par ion incident). Il est bien évident que l'importance de l'effet de l'oxygène sur les rendements de pulvérisation doit dépendre aussi des orientations cristallines de l'échantillon, puisque partant sous vide poussé de rendements de pulvérisation très différents (le rapport le plus élevé que nous avons observé est égal à 4,5) on aboutit à un même rendement de pulvérisation. La réduction d'un facteur 4 des rendements de pulvérisation n'est qu'une valeur moyenne. Dans une orientation opaque, l'oxygène doit donc avoir pour effet de réduire plus la vitesse de pulvérisation (par un facteur supérieur à 4) que dans une direction transparente. Pour cette dernière, il n'est pas impossible que l'on puisse observer même une élévation légère du rendement de pulvérisation. Pour vérifier cette proposition nous avons mesuré le rendement de pulvérisation correspondant à une position transparente (le rapport de l'intensité des ions Al^+ avec celle de la position opaque voisine vaut $\frac{1}{2,9}$) en effectuant soit le bombardement sous vide poussé, soit sous pression partielle d'oxygène. Les profondeurs mesurées valent respectivement 10 et 8 microns avec une précision de l'ordre du micron (bombardements effectués avec une densité de 12 $\mu A/mm^2$ pendant 30 minutes). Donc ici on n'observe qu'une légère baisse du rendement de pulvérisation et il est probable que si l'on avait examiné une orientation plus transparente, on aurait pu observer un certain accroissement du rendement de pulvérisation (voir figure III. 11).

Ces mesures de rendement de pulvérisation dans notre appareillage ne sont pas très faciles, mais il serait fort intéressant d'examiner les effets plus en détail sur des échantillons d'orientation cristallographiques connue, en mesurant ces rendements pour différentes positions angulaires et pour différentes valeurs de la pression partielle d'oxygène. En particulier, il s'agirait de savoir à partir de quelle pression, les rendements de pulvérisation changent de valeur et si le palier de saturation de l'émission ionique coïncide avec la stabilisation des rendements de pulvérisation.

La modification du rendement de pulvérisation de l'aluminium produite par une pression partielle d'oxygène a plusieurs origines. D'une part, on ne décompte que les atomes métalliques éjectés par le bombardement sans tenir compte des atomes d'oxygène. D'autres auteurs (90, 91) ont montré que l'effet de l'oxygène sur les rendements de pulvérisation et d'émission ionique du silicium pur pouvait se comparer parfaitement à celles de couches de silice formées par oxydation à chaud lorsque l'on tient compte de l'oxygène qui se fixe dans les couches superficielles de l'échantillon. Mais dans le cas de cet échantillon, les propriétés de transparence cristalline sont rapidement détruites par le bombardement ionique primaire (chapitre II § 3. C). On peut admettre dans le cas de l'aluminium (et du silicium) que tout atome d'oxygène arraché est rapidement remplacé par un atome de l'atmosphère d'oxygène. Ce qui permet d'expliquer une baisse moyenne de rendement de pulvérisation plus importante que ne le laisserait prévoir la composition chimique de l'oxyde (Al_2O_3 d'où un facteur 2,5) en supposant que le bombardement ionique primaire éjecte le même nombre d'atomes quelles que soient les conditions de la pulvérisation.

D'autre part, il est bien évident que la transmission d'énergie dans les cascades de collisions va être moins favorable dans le cas de cibles composées d'atomes de masses différentes. De plus, l'augmentation de l'énergie de liaison va avoir aussi pour effet de réduire les rendements de pulvérisation.

Ces mécanismes ne tiennent nullement compte de la structure cristalline de ce métal. Nous avons montré en outre que l'influence de l'oxygène était différente suivant la transparence initiale de l'échantillon. Dans le cas des positions de grande transparence initiale, l'oxygène a pour effet d'"opacifier" le réseau mais la hausse de rendement de pulvérisation qui devrait en résulter peut se trouver compensée par les mécanismes envisagés plus haut.

b) Effets de transparence cristalline

Le détail des mécanismes d'opacification des réseaux demeure complexe:

La structure de la couche adsorbée ne paraît jouer aucun rôle direct car les résultats ne diffèrent guère sur l'aluminium, métal sur lequel l'oxygène est chimisorbé sous forme d'une couche oxydée amorphe (92) et sur le zirconium où elle a une structure cristalline ordonnée monoclinique (93).

Les différences de comportement observés entre l'aluminium et le zirconium d'une part, le cuivre et le nickel d'autre part, sont peut être liées à des différences de quantité d'oxygène fixé par suite des différences des affinités chimiques de ces métaux pour l'oxygène. Notons qu'il est fort probable que la quantité d'atomes d'oxygène chimisorbée dépend aussi de la face cristalline de l'échantillon.

Les études de la chimisorption de l'oxygène sur l'aluminium ont montré qu'une très grande partie des atomes adsorbés était incorporée dans le métal (94, 95, 96).

La fixation externe initiale de l'oxygène est suivie très rapidement d'une incorporation des atomes d'oxygène dans le métal comme le montrent les mesures des travaux de sortie (une élévation de température de l'échantillon accroît la rapidité de cette incorporation (96)). C'est la situation qui s'observe sous des pressions de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-4} torr. Ce stade est suivi notamment lorsque la pression d'oxygène devient élevée (au-delà de 10^{-4} torr), par une fixation externe avec ou sans dissociation des molécules du gaz, qui entraîne une élévation du travail de sortie. Notons que cette incorporation de l'oxygène dans le métal n'a pas été observée dans le cas du nickel et du cuivre; mais elle est fort probable sur le zirconium, métal de réseau lâche dont les alliages avec l'oxygène sont des solutions solides d'insertion.

Dans les conditions de nos expériences il est fort probable que cette incorporation joue un rôle important dans le blocage de la pénétration des ions primaires en augmentant le nombre des atomes métalliques déplacés dans les premières couches. D'ailleurs, il n'est pas impossible que le bombardement facilite l'insertion de l'oxygène dans le métal en poussant des atomes d'oxygène suivant des directions transparentes du réseau.

Deux observations semblent confirmer ce fait :

Lorsque nous établissons rapidement la pression d'oxygène sans avoir interrompu le bombardement primaire, la croissance de l'intensité Al^+ est quasi-instantanée alors que celle des ions AlO^+ est nettement plus lente, (la stabilisation des courants n'est atteinte qu'après quelques secondes) ; elle est d'autant plus lente que la densité du bombardement argon est faible. Par ailleurs, en pression partielle d'oxygène les ions AlO^+ tendent vers un palier à des pressions pour lesquelles le palier des ions Al^+ est déjà atteint (voir figure III. 3). L'apparition de l'émission chimique pourrait résulter directement de la fixation superficielle de l'oxygène, mais la stabilisation de l'émission des ions AlO^+ ne serait atteinte qu'après l'incorporation de l'oxygène. Dans cet ordre d'idée, nous montrerons au chapitre V que la quantité totale d'oxygène fixée par un échantillon d'aluminium est nettement plus importante lorsque l'exposition à l'oxygène est effectuée sans interruption du bombardement primaire que lorsque l'oxygène est appliqué simplement sous pression partielle pendant une longue durée.

Le problème est de savoir combien de couches interviennent effectivement pour créer les variations d'opacité que l'on observe en émission ionique. S'il est vrai que deux ou trois couches suffisent et que les particules arrachées sont essentiellement issues de ces couches, il reste à savoir combien de couches voient les positions originelles de leurs atomes modifiées lorsqu'il y a fixation d'oxygène. Si le nombre de couches est faible il est possible que la fixation de l'oxygène augmente l'opacité des positions transparentes et diminue simultanément celle des positions opaques (tout déplacement des atomes des couches superficielles réduit l'opacité en position opaque et ne peut que l'accroître en position transparente). On pourrait même supposer que la disparition des effets cristallins de transparence ait pour origine des modifications aléatoires de l'opacité, qui permettraient d'obtenir un état statistique moyen identique en position opaque comme en position transparente.

B) Variation de la couverture en gaz chimisorbé avec la position angulaire

Nous avons indiqué au cours de la description des résultats expérimentaux sur l'aluminium que dans certaines conditions on pouvait observer des modifications importantes de l'aspect des enregistrements en fonction de la position angulaire dans le domaine de pression intermédiaire.

Supposons pour simplifier que le rendement de pulvérisation du métal soit modifié de façon négligeable au cours de la chimisorption du gaz. Lorsque la croissance des courants entraînée par l'apparition des mécanismes d'ionisation directe est suffisamment rapide, les différentes courbes $I(M^+) = f(\Psi)$ relevées en position opaque, en position transparente ou en position intermédiaire se recoupent. Les intensités ioniques mesurées en position transparente peuvent être supérieures à celles qui sont relevées en position opaque (c'est le cas observé aux pressions P_2 et P_3 du schéma III. 12). La forme des enregistrements des intensités en fonction de la position angulaire se trouve alors fortement modifiée suivant la pression qui correspond au relevé (voir schéma III. 13). Les variations du rendement de pulvérisation de l'échantillon entraînées par les effets de transparence cristalline se traduisent alors par des fortes variations du taux de couverture de la surface ; mais il faut remarquer que dans tous les cas, les courbes conservent les symétries de la courbe obtenue sous basse pression.

C) Cas du cuivre et du nickel

Les mesures des variations du travail de sortie et les études par diffraction d'électrons lents sur le cuivre (97, 98, 99) et sur le nickel (100, 101, 102) ont établi que la fixation de l'oxygène s'effectuait sur ces métaux de façon uniquement externe (sauf peut être dans une faible mesure pour la face 110 du cuivre). Cette absence d'incorporation de l'oxygène est sans doute responsable du contraste cristallin résiduel observé dans le domaine de pression de saturation des mécanismes d'ionisation directe. Ce résultat montre que l'enfoncement des atomes d'oxygène par le faisceau d'ions n'est pas très important. Lorsque les atomes d'oxygène sont dirigés sur l'échantillon à l'état d'ion, on observe encore un contraste important; la concentration en oxygène doit là encore être assez faible dans l'échantillon. On pourrait peut-être essayer de l'accroître en abaissant l'énergie des ions primaires et par là les rendements de pulvérisation.

L'oxygène se répartit à la surface du monocristal en constituant successivement plusieurs structures ordonnées au fur et à mesure que le degré de couverture de la surface s'accroît. Par diffraction d'électrons lents sur la face (110) du nickel, par exemple, on observe la succession des structures (2 × 1), (5 × 2), (3 × 1), (5 × 1)` voir figure III. 14.

Les variations de $I(M^+)$ avec la position angulaire relevées pour différentes pressions d'oxygène sont assez délicates à analyser complètement. En effet, le taux de couverture dépend de la vitesse de pulvérisation de la cible mais inversement la vitesse de pulvérisation dépend en partie des structures particulières qui se mettent en place pour un taux de couverture donné. Il faudrait connaître les évolutions du rendement de pulvérisation du métal et de l'émission des ions M^+ en fonction de la pression d'oxygène pour chaque position angulaire et pouvoir faire la part de ce qui revient aux changements de transparence résultant d'une des structures régulières mentionnées plus haut.

Les résultats obtenus dans le domaine des pressions intermédiaires montrent que des effets de transparence liés aux structures présentes à la surface sont superposés avec des effets dûs aux variations du taux de couverture en fonction de la position angulaire.

Si l'on admet que lorsque la saturation est atteinte la vitesse d'érosion se stabilise en même temps que le rendement d'ionisation, il s'ensuit que le taux de couverture doit rester constant quelle que soit la position angulaire de la cible. Dans ce cas, les variations de $I(M^+)$ avec la position angulaire sont directement liées à la symétrie de la structure mise en place sur la surface.

Dans le cas des échantillons de cuivre (100) nous n'avons pas mis en évidence de structures semblables. La raison provient sans doute des réseaux relativement lâches constitués par l'oxygène sur ce métal. La faible modification du rendement de pulvérisation (S = 6 at/ion sous vide poussé, 5 at/ion à saturation (89)) montre aussi que la quantité d'oxygène fixée ne doit pas être aussi importante que sur l'aluminium. Signalons de plus que nous n'avons pas systématiquement recherché les meilleures conditions pour mieux faire apparaître ces structures ; une augmentation de l'incidence du faisceau d'ions, et un choix correct de la masse et de l'énergie des ions primaires pourraient sans doute fournir des résultats plus précis.

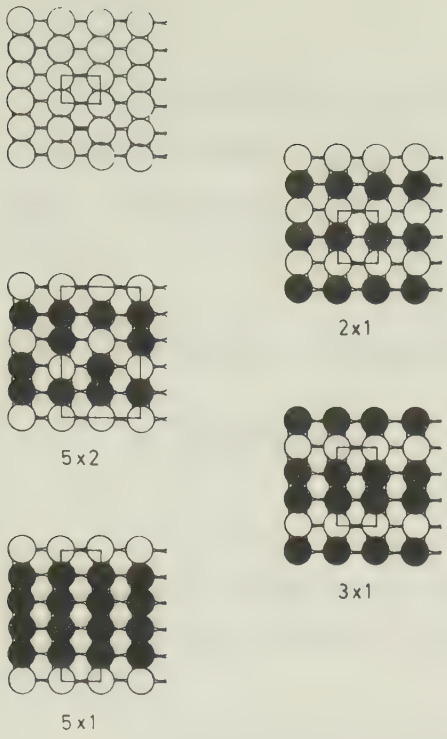


Fig. III - 14: Schéma des structures ordonnées de l'oxygène (atomes noircis) sur le nickel. Lorsque la pression croît on observe successivement les structures (2 × 1), (5 × 2), (3 × 1), (5 × 1).

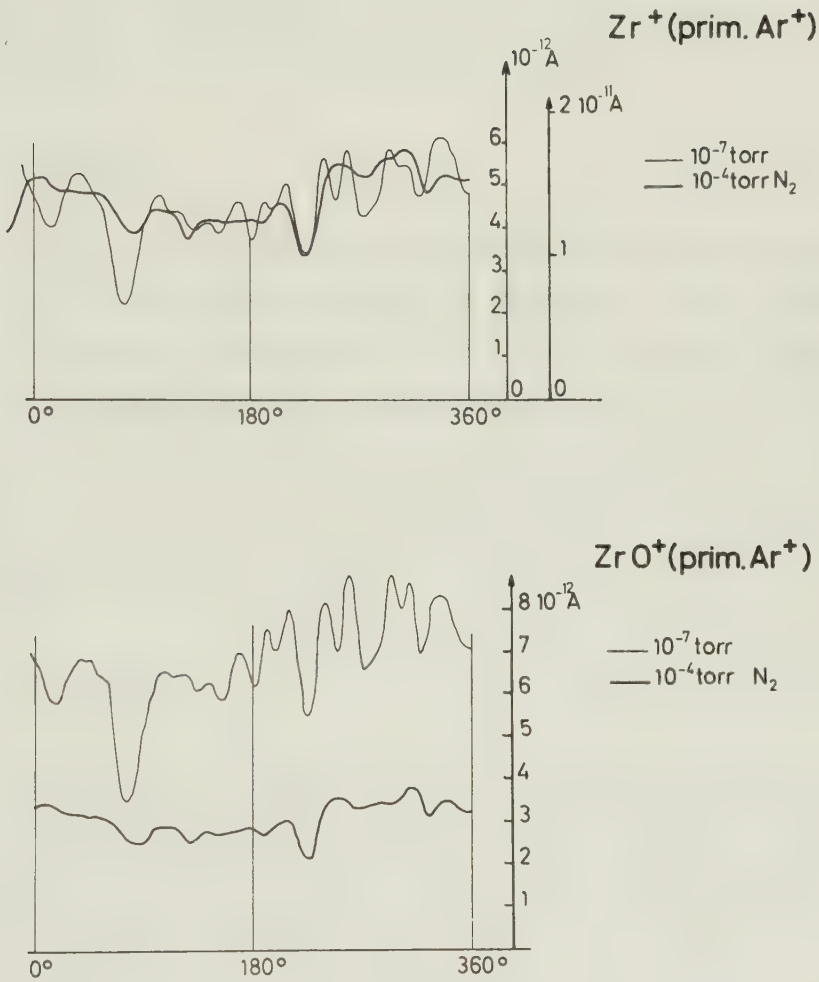


Fig. III - 15: Influence d'une pression partielle d'azote sur les effets directionnels observés sur un alliage zirconium - oxygène.

Si l'on recherche spécialement la suppression du contraste cristallin, on peut se demander si la chimisorption d'autres éléments ne serait pas plus favorable. Il serait fort intéressant d'examiner, par exemple, l'influence de la vapeur d'iode ou de chlore.

III. 4. Influence d'une pression partielle d'azote

A) Introduction

Il est bien évident que l'influence de l'oxygène sur l'émission ionique des échantillons de zirconium ne peut être d'aucune utilité pour l'analyse des alliages zirconium-oxygène.

On pouvait se demander si la chimisorption d'autre gaz ne produirait pas le même effet. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons examiné l'influence d'une pression partielle d'azote.

B) Aluminium

La fixation de l'azote sur l'aluminium ne produit que de faibles modifications de l'émission ionique de ce métal ; les intensités ioniques Al^+ ne sont pas accrues de plus de 20 % et le contraste des courbes enregistrées au cours d'une rotation de la cible ne varie pas notablement lorsque la pression d'azote s'élève à $1\ 10^{-4}$ torr. Ces résultats traduisent une affinité chimique de l'aluminium moins marquée pour l'azote que pour l'oxygène; les liaisons obtenues avec l'azote doivent avoir un caractère nettement moins ionique qu'avec l'oxygène.

C) Zirconium

La fixation de l'azote se traduit par un renforcement appréciable des émissions Zr^+ qui sont multipliées par un facteur 3 environ pour une pression de $1\ 10^{-7}$ torr d'azote. Parallèlement les variations des courants secondaires avec l'orientation de la cible sont réduits de façon importante (voir figure III. 15). Il en est de même des émissions ZrO^+ observées dans ces conditions, mais les intensités sont ici divisées par un facteur supérieur à 2. A titre indicatif les variations relatives des rapports des intensités mesurées dans deux orientations voisines sont données dans le tableau ci-après.

Contraste d'émission mesuré sur deux orientations voisines:

Alliage Zirconium - oxygène	Mesures sous vide poussé	Mesures sous pression partielle d'azote 10^{-4}
Zr^+	0,53	0,20
ZrO^+	0,49	0,18

Dans la mesure où les effets directionnels seraient responsables des difficultés d'analyse quantitative des alliages zirconium-oxygène, il est probable qu'une analyse sous pression partielle d'azote puisse faciliter les mesures.

Différents alliages de zirconium et d'oxygène de concentration connue ont été ainsi examinés par d'autres auteurs (103) utilisant un bombardement par des ions azote.

La dispersion des points de mesure est bien plus réduite que dans le cas d'un bombardement primaire Ar, tant que la concentration ne dépasse pas 15 %, le rapport $\frac{ZrO^+}{Zr^+}$ variant de façon proportionnelle à la concentation en oxygène. La fixation de l'azote provient peut-être principalement des atomes neutres issus de la source d'ions; cette fixation devient moins importante lorsque la concentration en oxygène des échantillons s'accroît. Nous proposerons au chapitre IV de meilleures conditions d'analyse de ces échantillons.

D) Nickel pur et alliage nickel-chrome

Le nickel pur et l'alliage nickel-chrome examinés plus haut se comportent de façon identique sous pression partielle d'oxygène ; ce n'est plus le cas lorsque l'on applique une pression partielle d'azote.

a) Sur l'échantillon de nickel pur (fig. III. 16), comme sur l'échantillon d'alliage (fig. III. 17), on observe qu'une pression partielle d'azote (10^{-4} torr) ne produit que de très faibles modifications des intensités des courants ioniques Ni^+ mesurés pour différentes positions angulaires

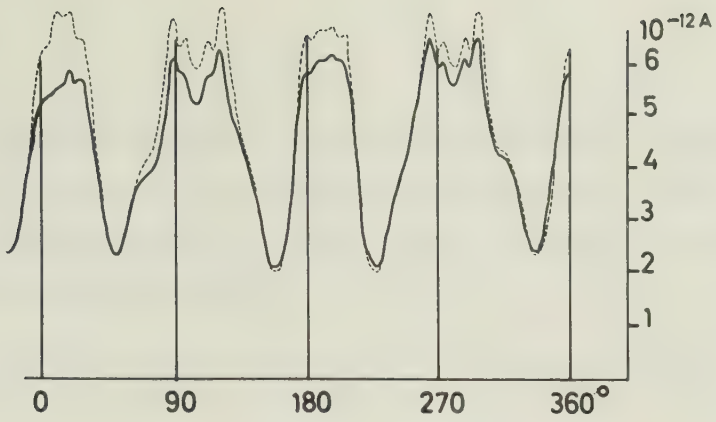


Fig. III - 16: Influence de l'azote sur l'émission $Ni^+ = f(\Psi)$ du nickel pur
----- 10^{-7} torr ——— 10^{-4} torr d'azote.

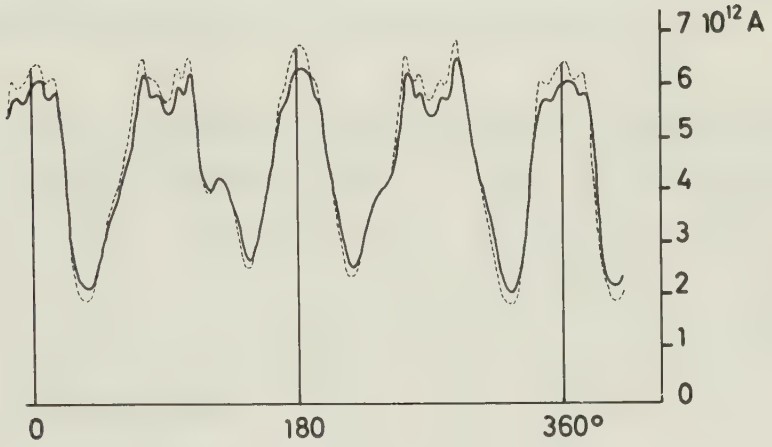


Fig. III - 17: Influence de l'azote sur l'émission $Ni^+ = f(\Psi)$ de l'alliage nickel-chrome
------ 10^{-7} torr ——— 10^{-4} torr d'azote.

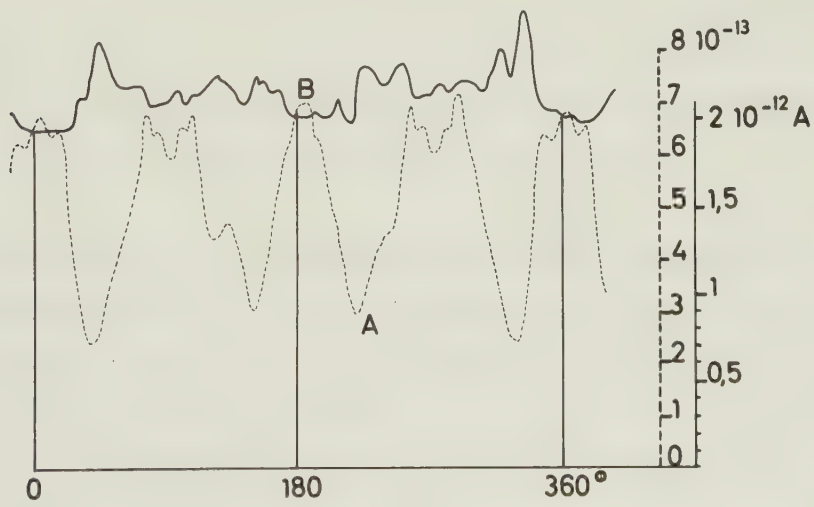


Fig. III - 18: Influence de l'azote sur l'émission $Cr^+ = f(\Psi)$ de cet alliage
------- 10^{-7} torr ——— 10^{-4} torr d'azote.

de la cible :

Les courants diminuent dans les orientations opaques de l'échantillon et augmentent dans les directions transparentes. Ces très faibles effets pourraient s'expliquer par de très légères variations de transparence et de rendements de pulvérisation.

Examinons maintenant l'émission d'ions Cr^+ sur l'alliage :

Alors qu'en bon vide ($7\ 10^{-8}$ torr) le rapport des courants Cr^+ et Ni^+ reste constant quand on tourne la cible, en présence d'azote (fig. III. 18) la variation des courants Cr^+ au cours de la rotation de la cible diffère de façon très importante de celle des courants Ni^+.

Dans les directions d'opacité du réseau, les intensités ne sont renforcées que d'un facteur 3 environ, tandis que dans les directions de forte pénétration, l'accroissement des rendements ioniques dépasse un facteur 10. Signalons que la mise en équilibre dynamique de la surface pour chaque orientation nécessite un temps nettement plus élevé que celui qui correspond à d'autres expériences (adsorption d'oxygène sur des monocristaux de cuivre, de nickel et d'aluminium).

Nous avons vu (figs. III. 16 et 17) que l'azote ne changeait pratiquement pas la transparence du réseau cristallin et les rendements d'émission ionique des ions Ni^+. On peut admettre, d'après les résultats du chapitre II, que les rendements de pulvérisation sont peu changés par l'adsorption de l'azote. La fixation de ce gaz sur le métal pur et sur l'alliage ne semble pas différente, puisque les enregistrements des intensités Ni^+ en fonction de la position angulaire sont similaires. Mais l'azote modifie bien plus l'environnement électronique des atomes de chrome.

Pour vérifier si les enregistrements des intensités Cr^+ en fonction de la position angulaire de la cible résultent bien des variations de taux de couverture décrites au § III. 3.B nous avons fixé la position de l'objet et relevé l'évolution des courants Cr^+ au cours d'un accroissement progressif de la pression d'azote (fig. III. 19). La courbe de la figure I correspond à la position B de l'objet sur la figure III. 18. On voit que le palier de saturation n'est pas atteint dans les conditions de l'expérience. Les courbes II et III correspondent aux orientations définies par les points B et A de la figure III. 18, elles montrent que lorsque l'on abaisse la densité

du bombardement on se rapproche des conditions où l'on peut observer la saturation [*]. Les courants Cr^+ sont alors renforcés par un facteur supérieur à 20 sans que l'émission du nickel ne soit modifiée.

Dans une direction de forte transparence (point A), la vitesse de pulvérisation est plus faible que dans une direction "opaque" (point B), il en résulte que le taux de couverture en azote croît plus rapidement en position A qu'en position B ; la croissance de l'émission Cr^+ débute à une pression partielle d'azote plus basse au point A qu'au point B.

L'examen des courbes II et III montre alors que le rapport des intensités Cr^+ mesurées en A et en B dépend de la pression. Sachant que les vitesses de pulvérisation sont peu modifiées par la présence d'azote, on peut facilement interpréter des relevés, comme celui de la figure III. 18, effectués à différentes pressions. A titre d'illustration nous sommes partis d'une courbe $I(Cr^+) = f(\Psi)$ arbitraire et nous avons calculé les déformations successives qu'elle subirait en fonction de la pression. On obtient ainsi, figure III. 20, des résultats analogues à ceux de la figure III. 18.

Le rapport des intensités des émissions d'ions chrome et des ions nickel variait déjà de façon très importante sur les figures III. 17 et 18 avec la position angulaire de l'échantillon bien qu'elles aient été relevées loin de la saturation

$$0{,}3 < \frac{I(Cr^+)}{I(Ni^+)} < 1{,}2$$

Nous venons de voir que les mécanismes chimiques pouvaient accroître d'un facteur 20 l'émission du chrome sans modifier sensiblement celle du nickel. En principe sur des échantillons d'orientation cristalline différente, nous aurions pu mesurer des variations du rapport $\frac{Cr^+}{Ni^+}$ dans des proportions bien plus importantes. Des variations qui ont pour origine des mécanismes d'ionisation directe sélectifs, peuvent donc changer les rapports des intensités secondaires de deux éléments de façon bien plus importante que ne l'aurait fait des effets directionnels tels que ceux observés au § II.

---

[*] Il faudrait réduire davantage la densité, mais on risque alors de faire intervenir le gaz résiduel de l'appareil (oxygène notamment).

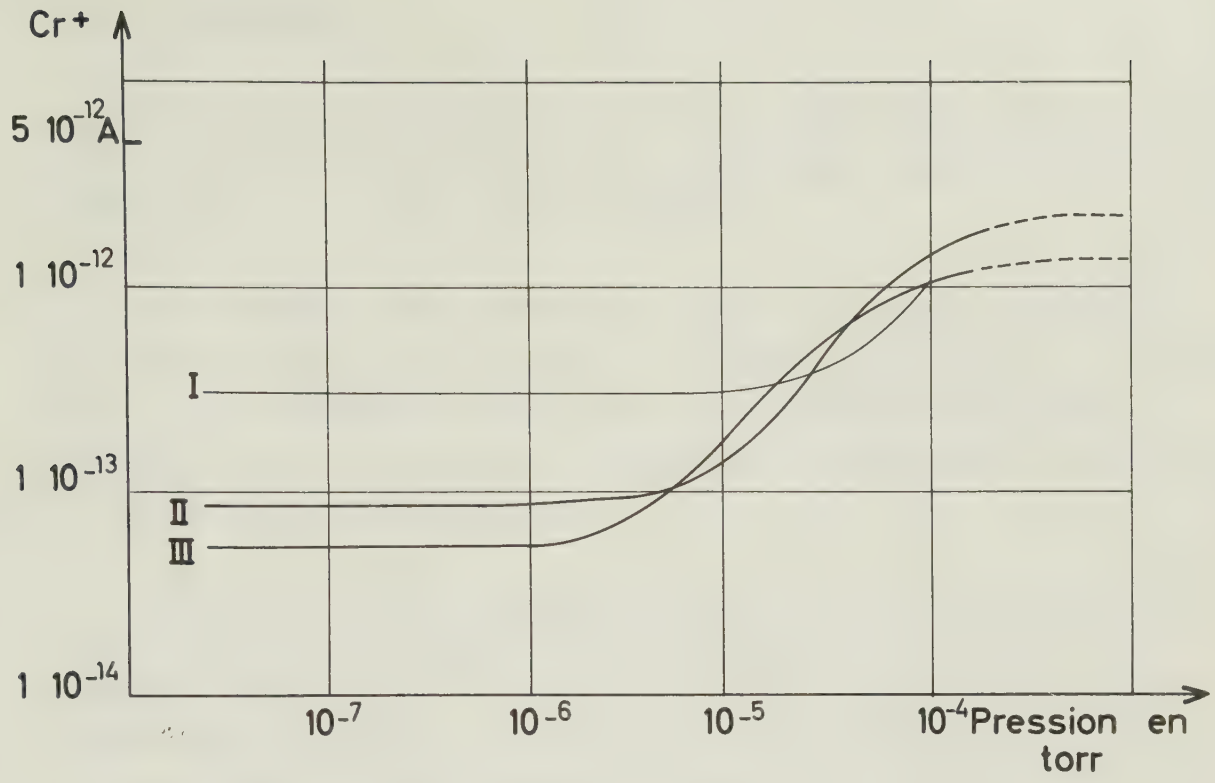


Fig. III - 19: Variation des rendements ioniques Cr^+ en fonction de la pression d'azote.
Courbe I relevée en A sous pleine densité primaire
Courbe II relevée en A sous densité réduite
Courbe III relevée en B sous densité réduite
A et B positions angulaires définies sur la figure III - 18.

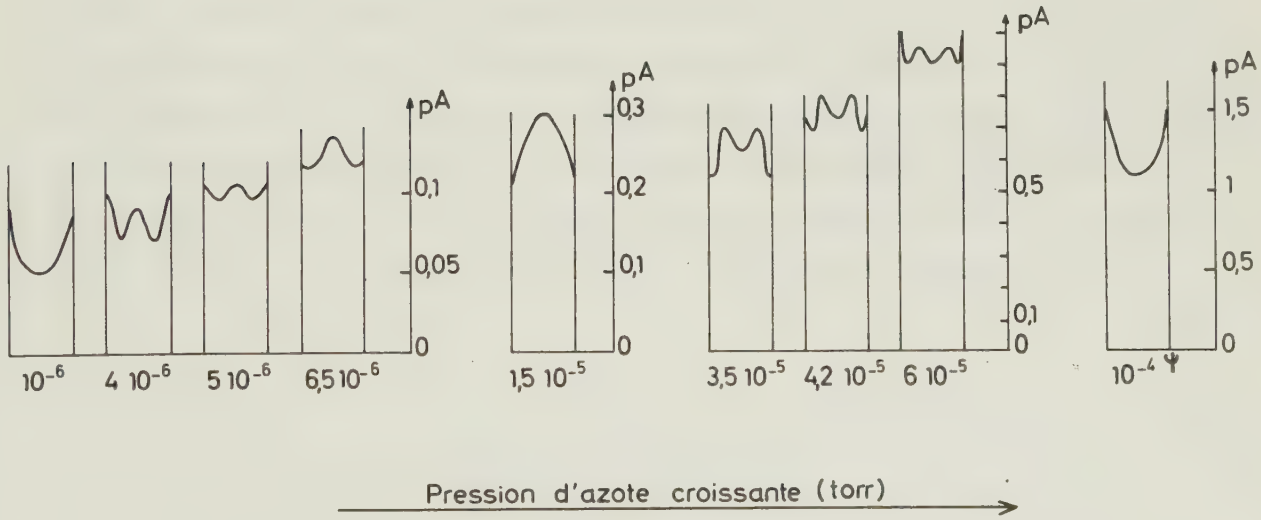


Fig. III - 20: Construction des déformations successives d'une courbe $I(Cr^+) = f(\Psi)$ avec la pression d'azote.

III. V. Conclusion

Nous avons montré comment pouvait être modifiés les effets directionnels d'émission ionique d'échantillons métalliques monocristallins par la chimisorption de l'azote ou de l'oxygène.

Les résultats obtenus avec l'azote sur l'alliage nickel -chrome auraient sans doute pu être obtenus pour d'autres alliages avec de l'oxygène. Ces expériences montrent qu'il y a des précautions à prendre lorsque l'on cherche à déduire la composition de l'échantillon des mesures des rendements d'émission ionique.

La chimisorption de l'oxygène d'autre part, a fait disparaître les effets directionnels observés sur les échantillons d'aluminium et de zirconium. Par exemple, on pourra donc appliquer ces résultats à des examens de diffusion dans des couches minces de ces métaux. Mais, il n'en est pas de même des autres échantillons métalliques examinés.

Les expériences effectuées sur le nickel ont montré de plus que la chimisorption de l'oxygène s'accompagnait de changements très importants d'opacité pour les ions primaires suivant la structure des couches adsorbées. Il semble donc que l'émission ionique secondaire puisse constituer un moyen d'étude de l'ordre superficiel des couches chimisorbées, complémentaire des techniques de diffraction d'électrons lents (100, 101, 102) ou des techniques de réflexion de faisceaux d'ions presque tangents (104 à 108). En jouant sur l'angle d'incidence, l'énergie et la nature des ions primaires, on devrait pouvoir utiliser les phénomènes de canalisation pour mettre mieux en évidence les changements des structures superficielles. Les résultats pourraient être complétés par la mesure in situ des travaux de sortie et par l'examen du spectre des ions polyatomiques qui pourrait apporter des informations sur la nature des liaisons chimiques.

CHAPITRE IV

REDUCTION DES EFFETS DIRECTIONNELS PAR L'EMPLOI D'IONS PRIMAIRES POLYATOMIQUES - APPLICATION A L'ANALYSE QUANTITATIVE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS LE ZIRCONIUM ET LE TITANE

IV. 1. Introduction

L'analyse en profondeur des couches minces par émission ionique secondaire (109 à 114) se heurte à plusieurs difficultés. Parmi celles-ci, l'émission inhomogène des couches polycristallines et l'enfoncement des atomes superficiels directement frappés par les ions du faisceau incident viennent en première place.

Nous avons déjà montré au chapitre III qu'on pouvait obtenir une pulvérisation régulière de certains métaux en "soufflant" de l'oxygène sur la cible au cours même du bombardement (115). En effet la chimisorption de l'oxygène se traduit par un déplacement des atomes superficiels qui fait que quelle que soit la direction du faisceau primaire par rapport au cristal sous-jacent, les ions incidents "voient" les premières couches pratiquement avec la même opacité. Comme la pulvérisation de la cible est déterminée, en grande partie, par les chocs des ions primaires dans ces couches, le nombre d'atomes du métal arraché par ion incident sera le même quelle que soit l'orientation du cristal par rapport au faisceau.

Nous abordons ici le problème d'une autre manière en cherchant s'il existe des conditions de bombardement telles que les effets directionnels soient supprimés ou l'enfoncement des atomes superficiels réduit.

IV. 2. Choix des ions incidents

Le bombardement par des particules de basse énergie semble a priori devoir présenter un certain nombre d'avantages :

. L'énergie communiquée aux atomes superficiels par choc direct sera faible et l'enfoncement réduit.

. La distribution énergétique des ions secondaires pourrait être plus tassée vers les faibles énergies et par suite la collection des ions plus efficace.

. Les expériences sur les monocristaux montrent que lorsque l'énergie des ions incidents décroît, les effets directionnels deviennent moins importants (voir chapitre II § 4. A (116)).

La production de faisceaux intenses d'ions de basse énergie étant délicate nous avons cherché à tourner la difficulté en utilisant des ions primaires polyatomiques. Il est clair que si l'un des atomes constituant l'ion a pour masse m, alors que la masse totale de l'ion vaut M, cet atome transporte une énergie cinétique qui est égale à la fraction $\frac{m}{M}$ de l'énergie nominale de l'ion. L'énergie de liaison étant beaucoup plus faible que l'énergie nominale de l'ion incident (quelques eV comparés à plusieurs keV), on peut considérer que chaque atome de cet ion se comporte au moment de l'impact pratiquement comme s'il était seul. On voit, par exemple, que le bombardement par un faisceau de 1 $\mu A/mm^2$ d'ions J_n^+ et d'énergie eV est pratiquement équivalent[x] au bombardement par un faisceau de $n\mu A/mm^2$ d'ions J^+ d'énergie $\frac{eV}{n}$.

A cela, il faut ajouter que des ions polyatomiques sont rarement formés d'atomes chimiquement inertes. Par conséquent, en choisissant la nature des atomes composant l'ion on pourrait provoquer des réactions superficielles avec un effet de saturation d'autant plus marqué que l'énergie des atomes incidents est plus faible et leur parcours dans la cible plus réduit.

Enfin, il n'est pas exclu qu'au moment de la dissociation de l'ion incident, la direction de la vitesse d'un atome soit suffisamment modifiée pour que les effets directionnels soient atténués. Il sera cependant difficile de faire la part de ce qui revient à l'effet chimique, à la réduction d'énergie et aux changements de direction.

---

[x] Il pourrait, toutefois, y avoir des effets particuliers liés au fait ques les cascades de collisions sont initiées au voisinage les unes des autres alors qu'avec un faisceau ordinaire de même énergie (par atome) et de même intensité (en atomes par unité de surface et de temps) la probabilité d'un tel évènement est négligeable.

Parallèlement, pour réduire les effets directionnels nous avons exploré une autre voie en cherchant s'il existait des atomes implantés qui puissent distordre le réseau ou encore, s'ils sont lourds, rediffuser vers la surface les cascades de collisions qui iraient se perdre à l'intérieur du métal.

IV. 3. Résultats expérimentaux

A) Conditions expérimentales

Les expériences sont effectuées comme précédemment en tournant des cibles monocristallines autour d'un axe confondu avec l'axe de l'optique collectrice. Les ions primaires polyatomiques sont formés dans la source à transfert de charge décrite chapitre I §. 6.

Nous obtenons des ions SF^+, SF_2^+, SF_3^+ et SF_5^+ en introduisant dans la chambre à transfert de charge de l'hexafluorure de soufre. Lorsque du tungstène ou du tantale métallique se trouvent placés dans cette chambre le fluor entre en combinaison avec ces métaux pour donner des fluorures de tantale et de tungstène volatils, qui peuvent être ionisés à leur tour par les ions hélium sous forme d'ions TaF^+, TaF_2^+, W^+, WF^+, WF_2^+ et WF_3^+ qui sont émis avec des intensités pouvant atteindre quelques microampères. Mais aussi admettre directement de l'hexafluorure de tungstène dans cette chambre, dans ce cas on observe surtout des ions WF_3^+, WF_4^+ et WF_5^+.

B) Ions SF_2^+, SF_3^+, SF_5^+

Les expériences ont porté sur des cibles d'aluminium, de cuivre et de zirconium. Les effets de transparence sont atténués mais n'ont pas complètement disparus : les contrastes obtenus sur un échantillon monocristallin d'aluminium par exemple, se réduisent progressivement au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'atomes de l'ion primaire (voir fig. III. 1 et tableau I).

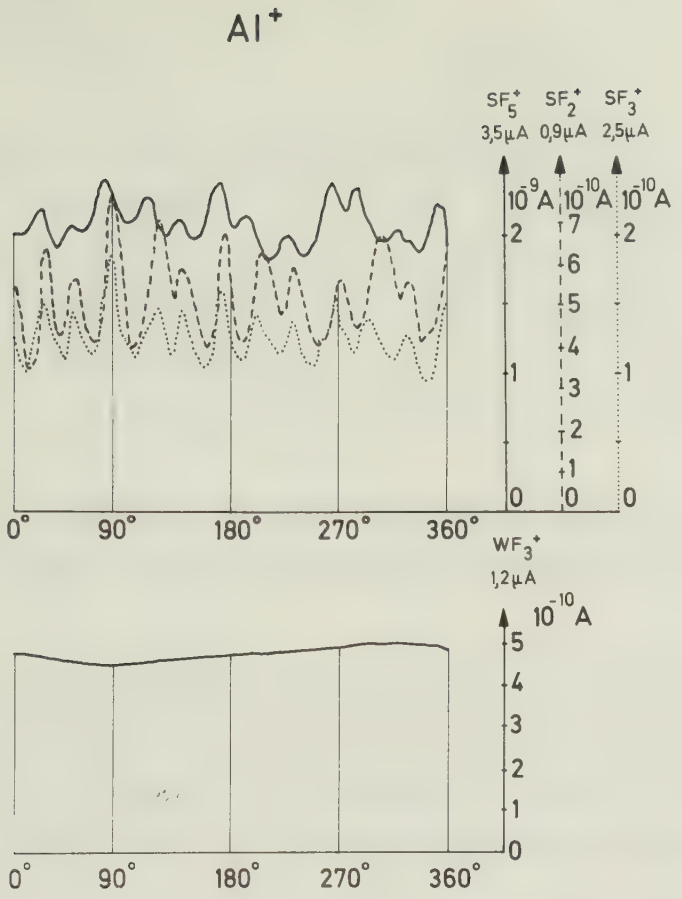


Fig. IV -1:Effets directionnels résiduels observés sur un monocristal d'aluminium (100) approximativement
- avec des ions primaires SF_2^+ , SF_3^+, SF_5^+
- avec des ions primaires WF_3^+ .

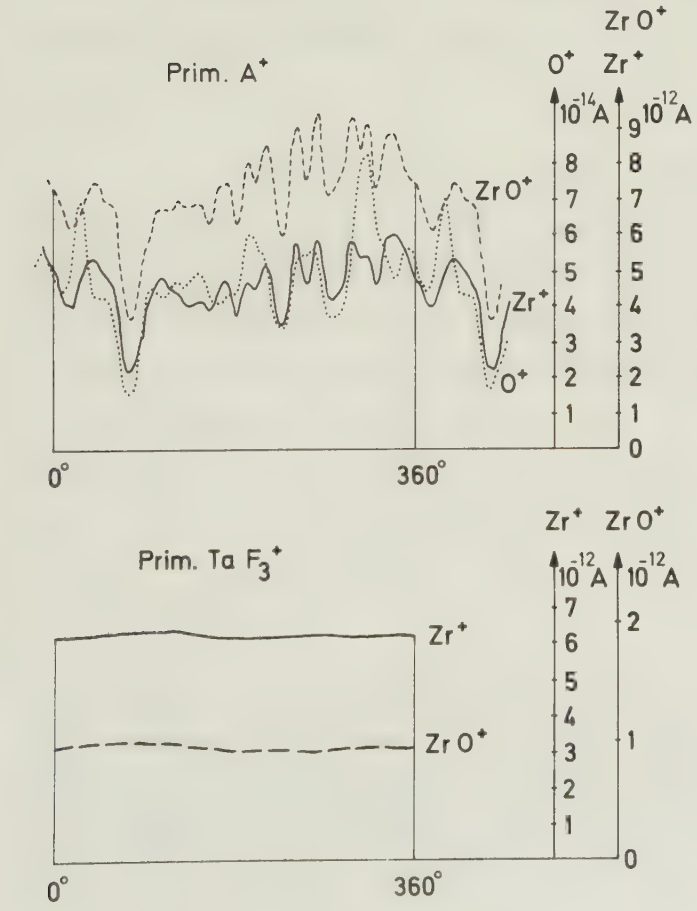


Fig. IV - 2: Suppression des effets directionnels sur l'alliage zirconium-oxygène.

TABLEAU I

Ion primaire	He^+	Ar^+	SF_2^+	SF_3^+	SF_5^+
Contraste moyen sur l'aluminium	0,5	0,45	0,42	0,34	0,21

(l'intensité des ions primaires SF^+ 0,2 µA n'est pas suffisante pour s'affranchir de l'influence de l'atmosphère résiduelle).

Signalons aussi que les rendements d'émission ionique des ions Al^+ mesurés à même densité primaire sont dans des rapports 2 pour les ions primaires SF_5^+ et SF_3^+ et dans un rapport supérieur à 10 pour les ions SF_5^+ et Ar^+, mais il serait naturellement préférable de comparer les taux d'ionisation après avoir mesuré les rendements de pulvérisation.

Une réduction de l'énergie des ions primaires SF_5^+ de 6000 eV à 3000 eV n'entraîne pas une réduction importante du contraste cristallin, comme nous l'avions observé dans le cas des ions primaires Ar^+ (chapitre II § 4. A).

Le contraste observé dans les conditions normales avec des ions SF_5^+ sur l'aluminium, est trop faible pour que l'on puisse distinguer les différents grains d'un échantillon polycristallin. Par ailleurs, les images de distributions superficielles données par le micro-analyseur ionique avec des ions primaires semblent plus intenses et plus contrastées que celles qui sont observées dans le cas des ions Ar^+ en présence d'oxygène. Comme dans ces deux cas les distributions énergétiques des ions Al^+ sont très voisines entre φ = 0V et φ = 200 V, ces différences pourraient provenir d'une réduction de l'ionisation retardée de l'aluminium* dans le cas des ions primaires SF_5^+.

* Une partie non négligeable de l'ionisation des atomes métalliques s'effectue assez loin de la surface. Pour ce type d'ions secondaires, l'énergie acquise à la sortie du champ accélérateur est moindre que celle communiquée aux ions issus directement de la surface, mais ce défaut d'énergie peut être compensé par l'énergie initiale de la particule. Ces mécanismes peuvent donc avoir pour effet de réduire la qualité des images ioniques.

C) Ions $Ta(F)_n^+$, WF_n^+

Dans le cas des ions formés à partir du tungstène nous avons pu suivre les effets obtenus avec des ions allant de W^+ à WF_5^+ et constater que l'émission ionique ne dépendait pas [x] de la position angulaire du cristal lorsqu'il s'agit de cibles d'aluminium (voir fig. IV. 1) et de zirconium mais qu'une légère dépendance était encore sensible pour un monocristal de cuivre (voir tableau II).

TABLEAU II

Ion primaire	Ar^+	SF_5^+	W^+	WF_3^+	TaT_3^+
Contraste moyen sur le cuivre	0,35	0,24	0,2	0,17	0,17

Les résultats obtenus avec des ions TaF_3^+ ne sont guère différents. Sur un échantillon d'alliage zirconium-oxygène (voir fig. IV. 2):les effets directionnels observés avec les ions Ar^+ sont totalement éliminés sur les émissions Zr^+, ZrO^+ et O^+ et les rapports de ces différentes intensités ioniques deviennent indépendants de la position angulaire de l'échantillon [x].

La disparition des effets directionnels sur cet échantillon nous a conduits à examiner des échantillons où l'oxygène est en solution à diverses concentrations connues dans le zirconium et le titane. Nous avons trouvé que le rapport des intensités $\frac{ZrO^+}{Zr^+}$ et $\frac{TiO^+}{Ti^+}$ variaient bien linéairement avec la concentration en oxygène dans tout le domaine de solution solide (0 - 27,5 % et 0 - 30 % respectivement pour les alliages de zirconium et de titane) (voirs figs. IV. 3 et IV. 4).

---

[x] La très légère ondulation des enregistrements provient de petits défauts de montage des échantillons qui ont pour effet de modifier un peu l'angle d'incidence et ainsi les rendements d'émission et de pulvérisation (36).

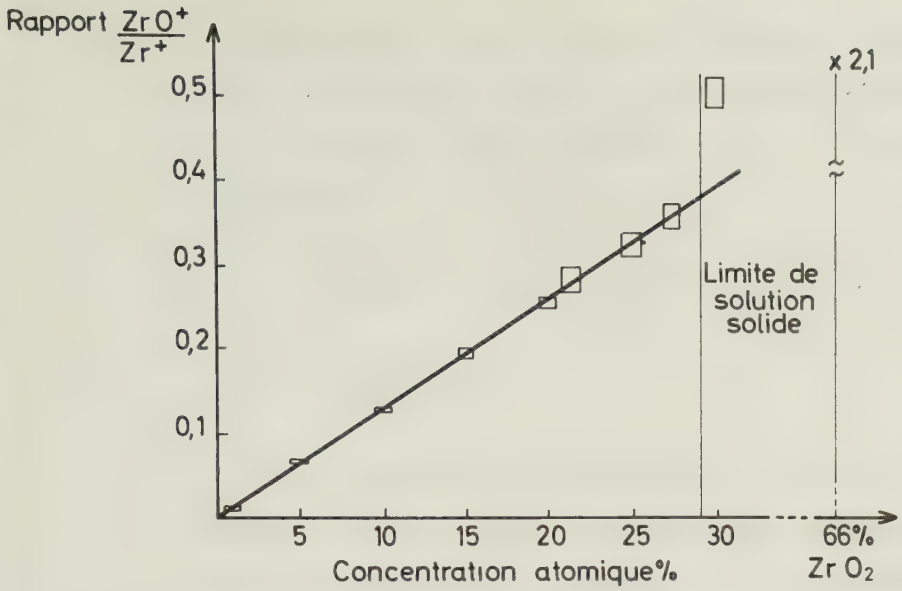


Fig. IV - 3:Variation du rapport ZrO^+/Zr^+ avec la concentration en oxygène.

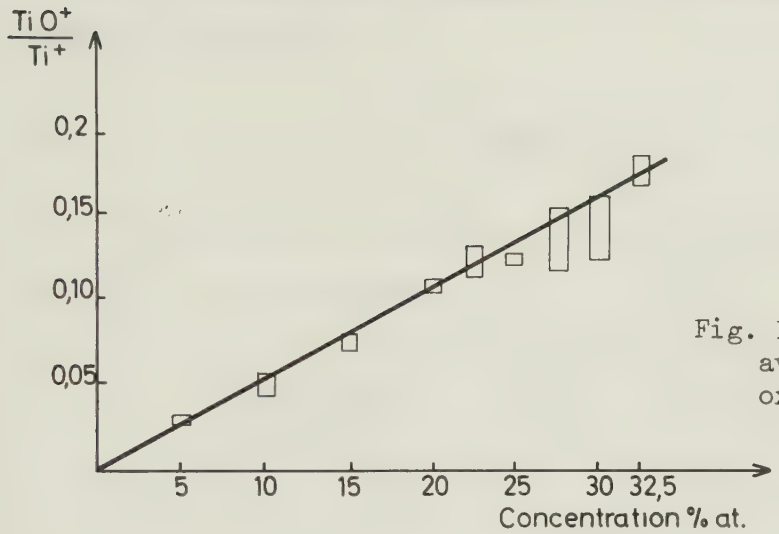


Fig. IV - 4: Variation du rapport $\frac{TaO^+}{Ta^+}$ avec la concentration en oxygène.

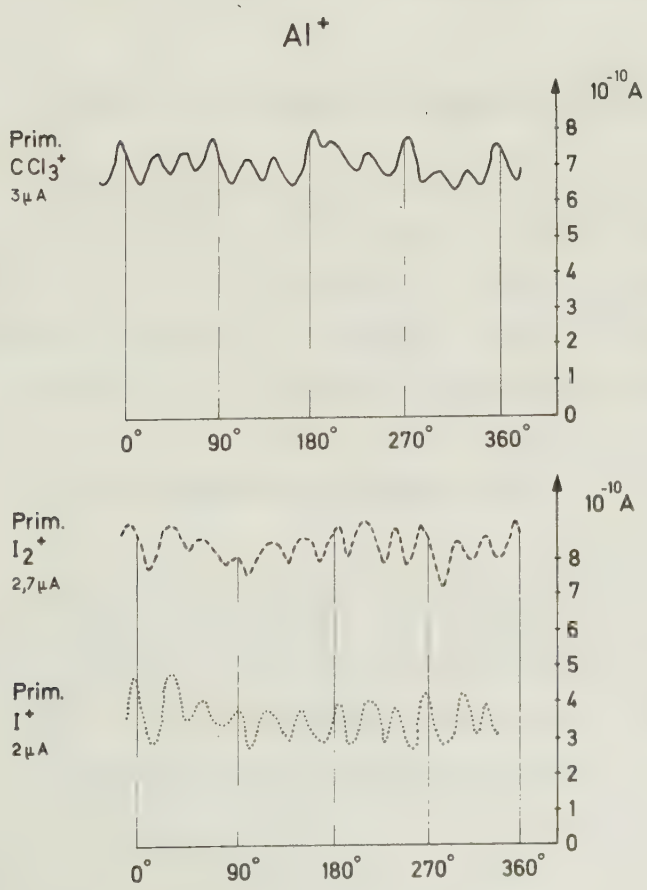


Fig. IV - 5: Effets directionnels résiduels observés sur l'aluminium (100) avec des ions primaires CCl_3^+ , I^+ et I_2^+ .

Signalons d'autre part que, mesurés à même densité primaire, les rendements d'émission ionique de l'aluminium bombardé par des ions WF^+, WF_2^+ ... WF_3^+ ne croissent que faiblement avec le nombre des atomes de fluor de l'ion primaire (× 3 environ de WF^+ à WF_5^+) ce qui tendrait à prouver qu'une grande proportion des atomes de fluor sont éjectés hors de la cible lors de l'impact de l'ion primaire sur la surface.

E) Autres ions

Nous avons également effectué des essais avec des ions I_2^+ et CCl_3^+ (voir fig. IV. 5). Les enregistrements des courants Al^+ montrent qu'il subsiste des effets de transparence : le contraste des courbes est donné dans le tableau III.

TABLEAU III

Ion primaire	I^+	I_2^+	CCl_3^+
Contraste sur l'aluminium	0,37	0,19	0,17

IV. 4. Profils des courants secondaires relevés après bombardement avec WF_5^+

La disparition des effets directionnels sur l'aluminium bombardé par des ions WF_5^+ par exemple alors qu'ils subsistent avec un bombardement d'ions SF_5^+ pose un problème auquel nous avons cherché une réponse en relevant les profils d'ions Al^+, AlF^+ et W^+ après un bombardement de WF_5^+. Ces profils ont été relevés en utilisant des ions primaires argon.

A) Bombardement de courte durée

Les positions opaques et transparentes sont repérées au cours d'un bombardement préliminaire par des ions argon. On place la cible dans l'une de ces positions et on la bombarde avec WF_5^+ pendant un court intervalle de temps : la dose incidente est environ 1.10^{12} ions par mm^2. On effectue ensuite un relevé dans cette même position simplement en changeant la nature

des ions incidents. Sur les figures IV. 6 et IV. 7 se trouvent reportés les relevés des courants Al^+, AlF^+, et W^+ lorsque les bombardements et les relevés sont faits dans des positions opaque et transparente.

Comme on pouvait s'y attendre, l'analyse des résultats est compliquée par la présence de fluor qui renforce l'émission des ions Al^+ et W^+ : les courants intenses du début sont essentiellement dus à l'effet chimique du fluor. Néanmoins, la décroissance des ions AlF^+ est beaucoup plus rapide que celle des ions W^+ ce qui montre assez clairement que le fluor reste près de la surface et que le tungstène pénètre plus profondément.

L'évolution des courants Al^+ montre que l'on doit faire intervenir un effet autre que celui dû au fluor pour expliquer la remontée du courant Al^+ lorsqu'on atteint des régions plus profondes (où le fluor n'a pas été implanté). Cette remontée résulte vraisemblablement d'un accroissement du rendement de pulvérisation provoqué par la présence de tungstène. Ceci pourrait se comprendre ainsi :

- pour l'aluminium bombardé par des ions A^+, la pulvérisation est produite principalement (39, 40) à partir d'atomes mis en mouvement dans les deux ou trois premières couches par les chocs directs des ions incidents A^+ mais la plupart des cascades de collisions induites par le bombardement sont dirigées vers l'intérieur du métal et sont en grande partie perdues pour la pulvérisation
- en présence d'un élément lourd comme le tungstène, une fraction des cascades de collisions est renvoyée vers la surface et il en résulte un accroissement du rendement de pulvérisation.

On voit ainsi que l'évolution des courants Al^+ semble être gouvernée par deux facteurs, l'effet chimique du fluor qui renforce l'émission au départ et l'accroissement de la concentration du tungstène implanté en profondeur qui provoque une élévation de la vitesse de pulvérisation. L'accroissement de tungstène en profondeur n'apparaît clairement que dans le cas d'une implantation et d'un relevé fait en position opaque. Cela tient à ce que l'émission de W^+ dépend à la fois de la concentration du tungstène et de celle du fluor. On conçoit qu'une augmentation de concentration du tungstène puisse être masquée par une chute de l'efficacité d'ionisation due à une décroissance de la proportion de fluor lié au tungstène.

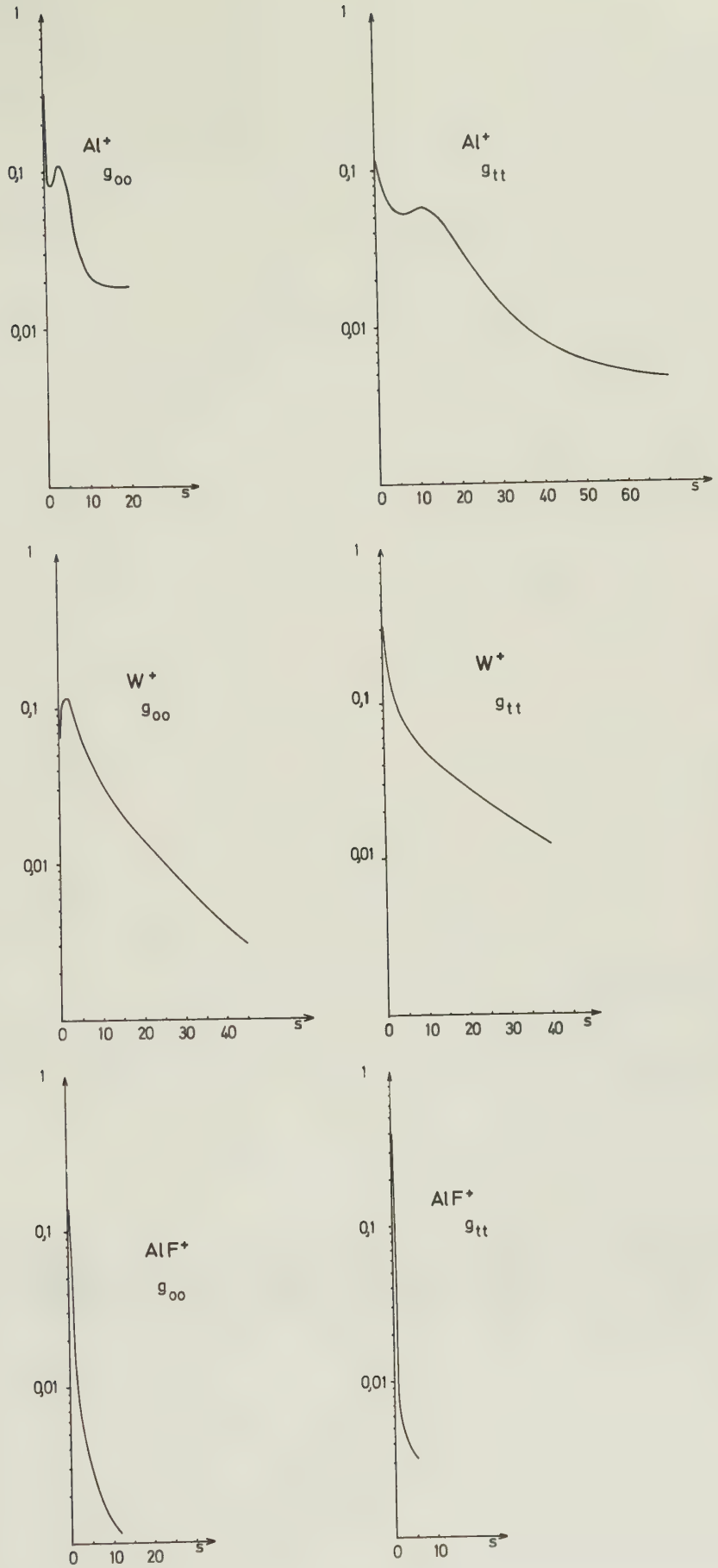


Fig. IV - 6: Variation des émissions Al^+, W^+ et AlF^+ après un bombardement bref de WF_5^+ en position opaque et relevées avec des ions primaires Ar^+ en position opaque.

Fig. IV - 7: Mêmes expériences qu'en IV - 6. mais en position transparente.

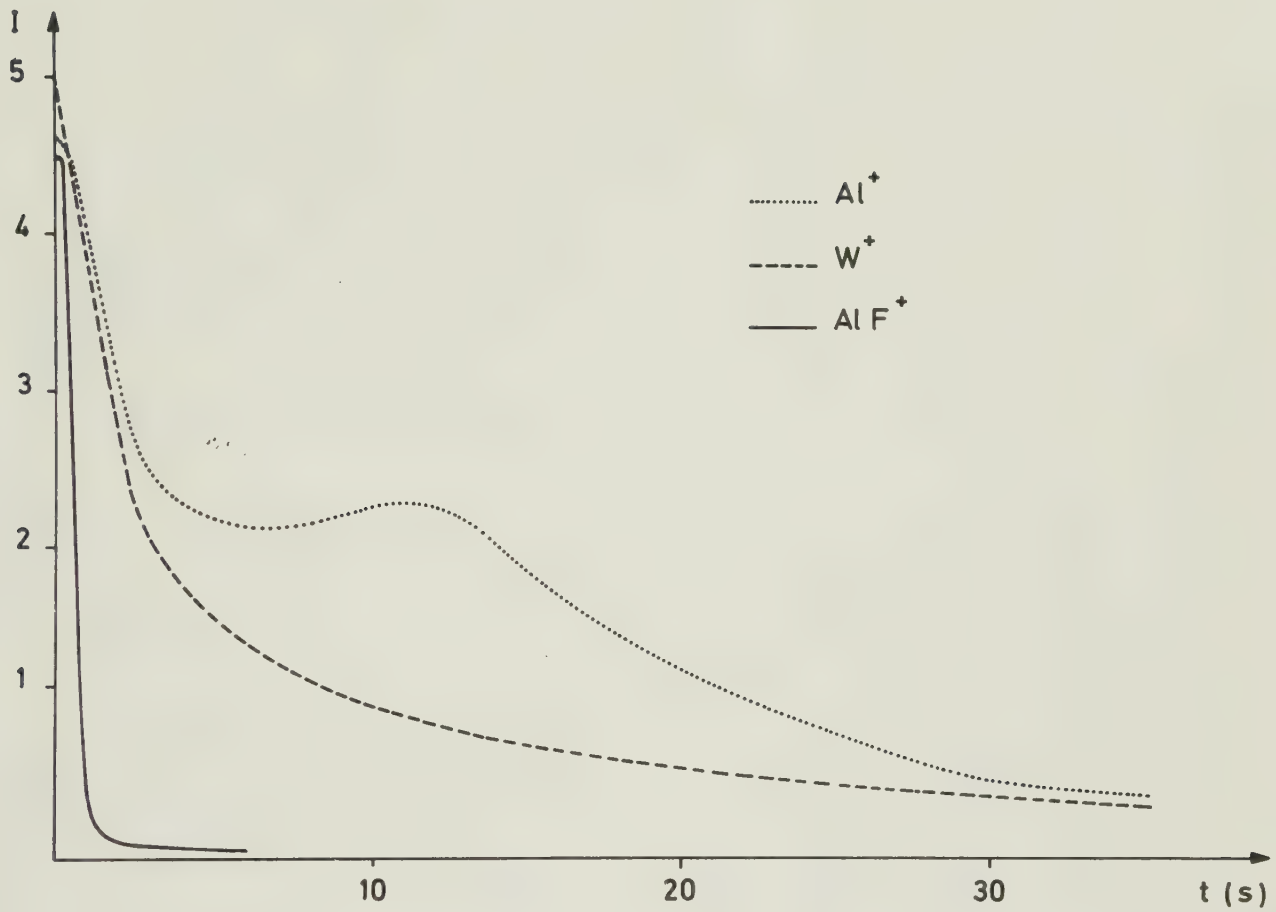


Fig. IV - 6: Tracé des évolutions en position opaque des émissions Al^+, W^+ et AlF^+ après un bombardement bref de WF_5^+ . Les échelles d'ordonnées sont différentes pour chaque type d'ions : 10^{-12} A pour Al^+, 10^{-13} A pour AlF^+, 10^{-15} A pour W^+ .

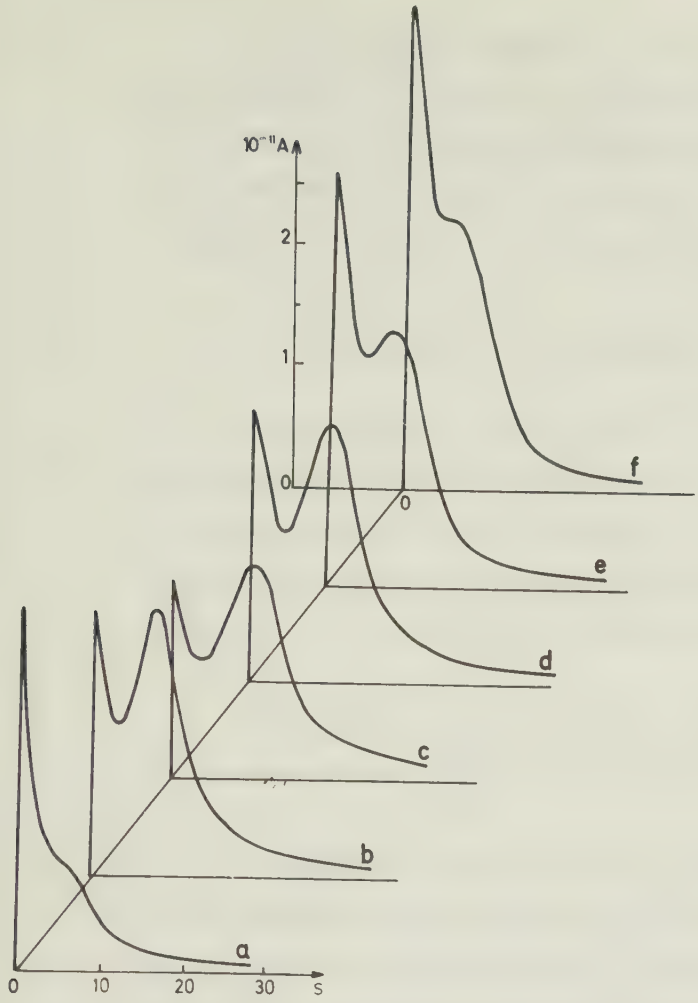


Fig. IV-8: Implantations en position transparente de doses croissantes de WF_5^+ ; évolution des courants Al^+ relevés ensuite sous bombardement Ar^+

courbe	a	b	c	d	e	f
dose implantée ion/mm² 10^{12}	1	2	4	6	8	10

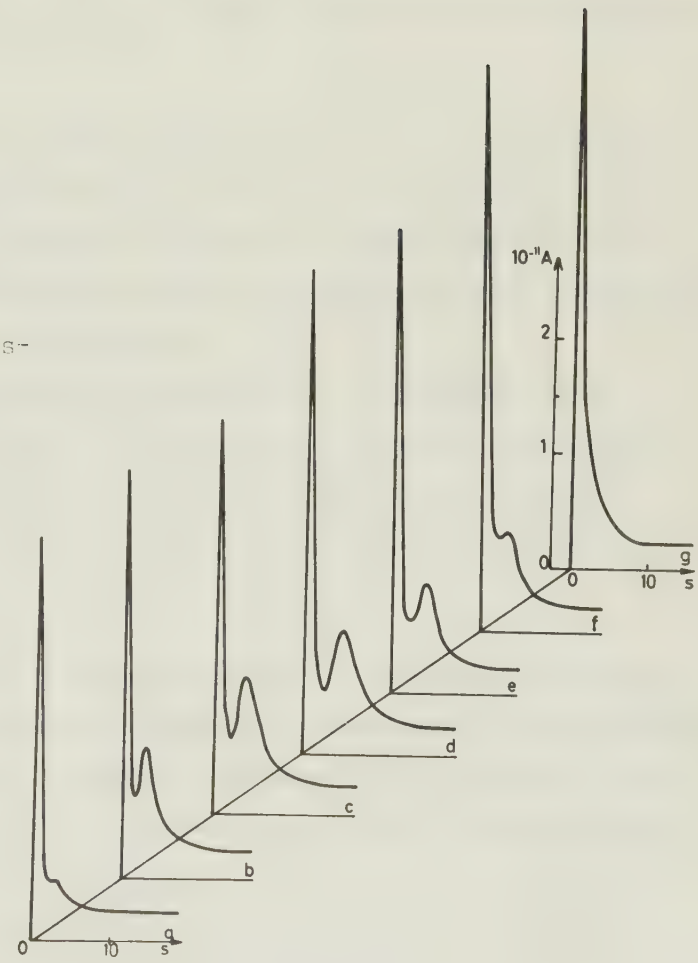


Fig.IV-9: Implantations successives et relevées en position opaque (comme fig. IV - 8)

Courbe	a	b	c	d	e	f	g
dose implantée 10^{12} ions/mm²	0,1	1	2	4	6	7	8

Enfin, sur la figure IV. 8 et IV. 9 nous avons reporté l'évolution des courants Al^+ lorsqu'on implante des doses croissantes de WF_5^+ avant d'effectuer le relevé. On remarquera la disparition progressive de la remontée de Al^+ lorsqu'on approche de la saturation , l'implantation de tungstène ne présente plus de maximum en profondeur.

B) Bombardement à saturation

On retrouve les principales caractéristiques indiquées à la fin du paragraphe précédent. Les profils des courants AlF^+, W^+ et Al^+ décroissent toujours de façon aussi rapide ce qui montre que le fluor est toujours localisé près de la surface et que le tungstène s'étend en profondeur mais cette fois-ci sans présenter de maximum.

Les profils Al^+ illustrent bien le résultat obtenu après bombardement à saturation avec WF_5^+ (voir fig. IV. 10):

- une cible préparée en position transparente et en position opaque donne pratiquement le même profil lorsque celui-ci est relevé dans une même position (transparente ou opaque). L'effet du bombardement est donc de préparer une cible qui présente les mêmes caractéristiques en profondeur quelle que soit la position de préparation
- une cible préparée en position transparente (ou opaque) donne au départ le même profil quelle que soit la position adoptée pour faire le relevé. La cible présente donc la même opacité pour les ions argon quelle que soit sa position angulaire : tout effet directionnel a donc disparu.

Il faut toutefois tempérer cette conclusion en signalant l'existence d'un léger effet chimique dû au gaz résiduel : le passage des ions primaires WF_5^+ aux ions A^+ demande environ 1 minute ; pendant ce temps la cible peut fixer l'oxygène du gaz résiduel et on pourrait penser que la suppression des effets directionnels lorsqu'on bombarde à l'argon est due à cette fixation. Nous avons cependant vérifié que, dans le vide de l'appareil, sur de l'aluminium et avec la densité de bombardement que l'on utilise, l'arrêt du bombardement argon pendant une minute donne au départ une remontée du courant Al^+ faible si on la compare à l'intensité du départ mesurée après bombardement avec WF_5^+ (voir fig. IV. 11). On peut penser que l'effet de l'oxygène sur de l'aluminium partiellement saturé de fluor

sera encore plus faible que celui obtenu sur l'aluminium pur.
On remarquera encore la forme particulière des profils de saturation relevés pour Al^+ en position opaque. Le minimum qu'on observe lorsque les relevés sont effectués en position opaque pourrait s'expliquer par une certaine protection du cristal par les atomes de tungstène implantés ; le cristal demeurerait relativement exempt de défauts tant que tout le tungstène n'aurait pas été éliminé, puis la croissance des rendements de pulvérisation et d'émission traduirait une opacification progressive du cristal en position opaque par le bombardement argon analogue à celle que nous avons déjà observée par ailleurs avec une amplitude plus faible (chapitre II, § 3).

IV. 5 - Conclusion

La suppression des effets directionnels est imputable pour une part à l'effet chimique du fluor et pour une autre part à l'implantation du tungstène. Cette dernière agit soit en distordant le réseau, soit par rétrodiffusion d'une partie des cascades de collisions vers la surface.

Il se pourrait même que l'implantation d'ions W^+ puisse à elle seule être suffisante pour supprimer les effets directionnels. A l'appui de cette hypothèse on peut remarquer que les ions WF_n^+ suppriment les effets directionnels quel que soit le nombre n d'atomes de fluor attachés à l'ion incident. Malheureusement, notre système de production des ions primaires ne donne pas actuellement assez d'ions simples W^+ pour qu'on soit sûr d'avoir une densité suffisante pour éviter tout effet chimique provenant du gaz résiduel.

Une étude plus approfondie du cas présenté par le cuivre devrait donner des indications sur les mécanismes mis en jeu pour réduire les effets directionnels. Mais il est tout simplement possible que la concentration de tungstène dans le cuivre soit insuffisante à cause du rendement de pulvérisation élevé. On peut admettre, en effet, que dans un régime permanent il y a autant d'atomes de tungstène arrachés à la cible que d'atomes de tungstène incidents, si le cuivre se pulvérise quatre ou cinq fois plus vite que l'aluminium il y aura trois ou quatre fois moins de tungstène dans le cuivre que dans l'aluminium.

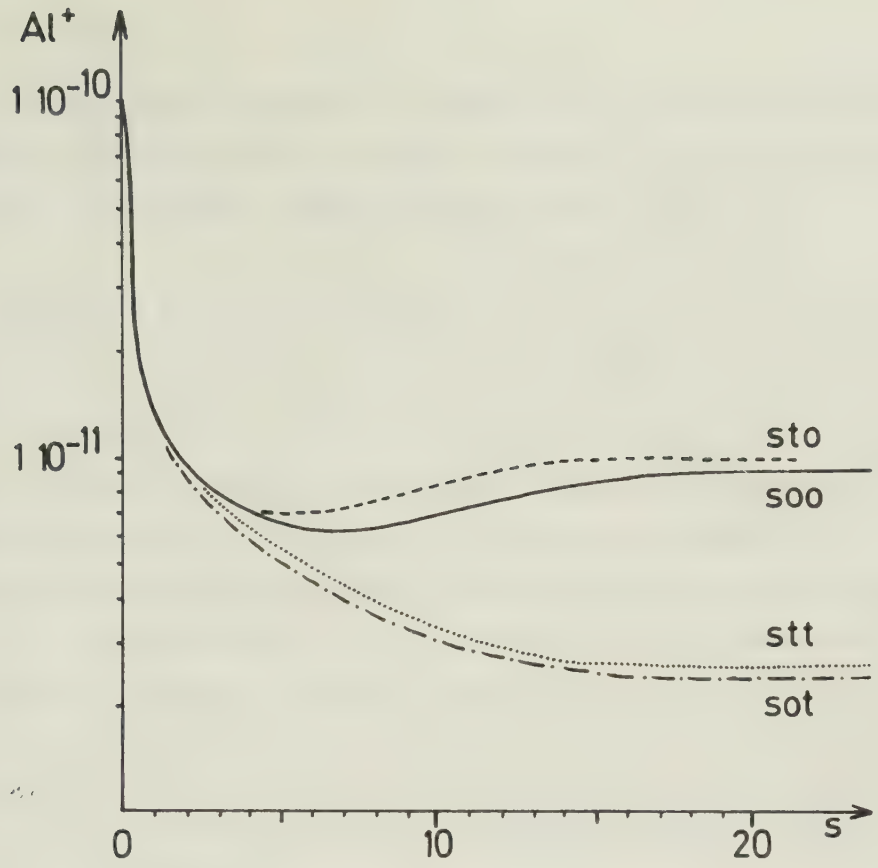


Fig. IV - 10: Evolution de l'intensité des ions Al^+ après un bombardement à saturation par des ions WF_5^+ . Les intensités initiales sont identiques.

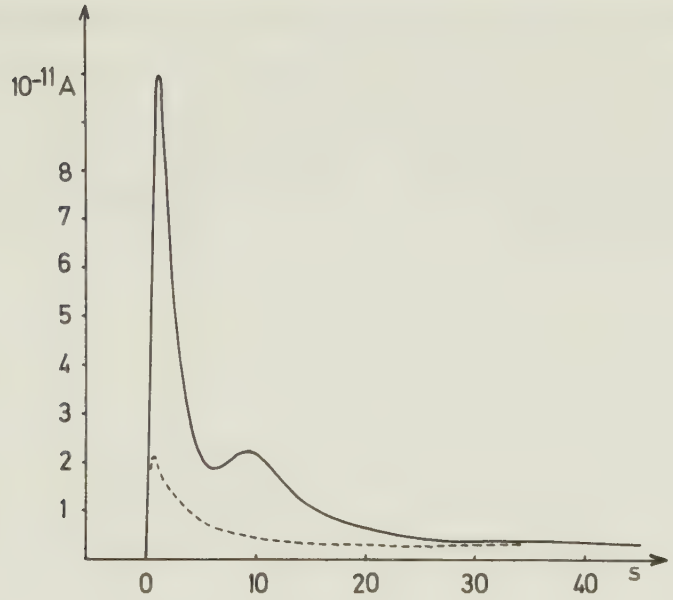


Fig. IV - 11: Evolution des courants Al^+ en position opaque soit après une interruption de 1 minute du faisceau d'argon ------ , soit après un bref bombardement par des ions WF_5^+ .

Par ailleurs, nous avons obtenu un résultat pratique important : l'analyse quantitative de l'oxygène dans le zirconium et le titane est possible en bombardant avec des ions du type TaF_3^+.

Rappelons que lorsqu'on utilise des ions primaires argon, les effets directionnels donnent pour le rapport $r = \frac{ZrO^+}{Zr^+}$ des fluctuations de l'ordre de 20 % (103) et qu'il est difficile de tracer une courbe significative de r en fonction de la concentration atomique c de l'oxygène. L'utilisation d'ions TaF_3^+ par exemple, donne des résultats beaucoup moins dispersés et en plus un rapport r qui est proportionnel à c. L'explication la plus simple consiste à admettre que l'émission de ZrO^+ est proportionnelle à c(1 - c) et celle de Zr^+ à (1 - c). Là encore, il serait intéressant de disposer d'une source assez intense d'ions Ta^+ ou W^+ pour chercher l'influence réelle du fluor. En attendant, on est tenté d'admettre que le rôle du tantale (ou de W) est de supprimer les effets directionnels et celui du fluor de créer l'environnement électronique responsable de la constance du rapport r.

En conclusion, il se dégage de nos expériences des possibilités d'analyse nettement améliorées, il n'en reste pas moins qu'une exploration systématique est indispensable. En particulier, il serait intéressant d'élucider complètement le rôle des éléments lourds. De plus, même si l'utilisation d'ions polyatomiques SF_5^+, CCl_3^+, I_2^+ n'a pas apporté tout ce qu'on en attendait, notamment pour la suppression des effets directionnels, les améliorations obtenues sont suffisantes pour justifier d'autres essais avec des groupements plus importants comportant des éléments lourds comme l'iode.

CHAPITRE V

ETUDE DES MECANISMES D'IONISATION DES ATOMES PRIMAIRES DE GAZ RARE. EXAMEN DES CONDITIONS OPTIMALES D'ANALYSE EN PROFONDEUR

V. 1. *Introduction*

Nous avons montré que l'analyse en profondeur des couches minces polycristallines pouvait être effectuée soit en utilisant certaines espèces ioniques primaires, soit en utilisant une pression partielle d'un gaz actif appliqué au voisinage de l'échantillon. L'analyse des échantillons polycristallins devient ainsi équivalente à l'analyse d'échantillons amorphes ou monocristallins.

Nous avons signalé que, de façon générale, l'enfoncement des atomes superficiels par le bombardement primaire pouvait limiter la qualité des profils de distribution en profondeur mesurés au micro-analyseur ionique. Cet enfoncement dépendra naturellement de l'énergie cédée aux atomes superficiels,donc de la masse, de l'énergie et de l'angle d'incidence du faisceau d'ions primaires. Nous allons montrer qu'il peut également être modifié par l'opacité cristalline et qu'il dépend donc de la position angulaire du cristal.

Pour mettre en évidence cet enfoncement, on pourrait examiner la décroissance des intensités ioniques M^+ qui suit la pulvérisation d'une couche mince de métal M évaporée sur un substrat métallique différent. Mais dans ces conditions les interprétations des expériences pourraient être compliquées par les variations de la vitesse de pulvérisation avec la composition de la cible et la réflexion des cascades de collisions sur les interfaces, ou encore par des mécanismes d'ionisation directe entraînés par le gaz résiduel ou par l'existence de couches oxydées dans l'échantillon. Il est plus simple d'étudier les profils d'implantation des ions primaires, krypton par exemple, utilisant pour le relevé un isotope différent de celui qui vient d'être implanté. De cette façon, il n'y aura que de très légères différences de masse des ions primaires, et les mécanismes d'ionisation demeureront inchangés tout au long des relevés des distributions en profondeur.

Avant d'aborder l'enfoncement des atomes superficiels au cours du bombardement des échantillons métalliques, nous examinerons les mécanismes d'ionisation retardée qui donnent naissance à des ions secondaires formés à partir des atomes primaires de gaz rare. Ces mécanismes d'ionisation sont très différents des mécanismes principaux d'ionisation des particules métalliques.

V. 2. Ionisation "retardée"

On considère que l'ionisation des particules métalliques au cours de la pulvérisation résulte de désexcitations électroniques de particules expulsées à l'état neutre (66, 67) ; comme l'énergie cinétique moyenne de ces particules se situe autour d'une centaine d'électrons-volts et que les temps de vie de ces états excités sont très courts (10^{-14} à 10^{-15} s), l'ionisation s'effectue à des distances de la surface qui n'excèdent pas quelques angströms, et les ions ainsi formés présenteront après accélération par la tension U appliquée à l'objet des énergies $(U + \varphi)e$.

Mais lorsque l'ionisation s'effectue à une distance a plus imppportante de la surface de l'échantillon, au moment où la particule se trouve sur l'équipotentielle $U - \emptyset$, l'ion aura acquis à la sortie de l'espace d'accélération une énergie $(U - u)$ e,(avec $u = \emptyset - \varphi$ inférieure à celle qu'il aurait si l'ionisation s'était effectuée à proximité immédiate de la surface de l'objet (voir fig. V. 1). Dans nos expériences cette ionisation retardée apparaît sur les relevés des distributions énergétiques des ions métalliques (voir fig. V. 2) et des ions secondaires argon (voir fig. V. 3). Lorsque l'on effectue un balayage en champ magnétique croissant, l'intensité des ions Ar^+ croît régulièrement puis chute brutalement lorsque le champ magnétique atteint la valeur qui correspondrait à la déflexion des ions argon accélérés par une tension égale à la tension U appliquée à l'objet ; on n'observe pas d'ions Ar^+ émis comme les ions métalliques avec des énergies initiales appréciables. Il en est de même des ions Ar_2^+ que l'on peut également observer ou des ions Kr^+ et Kr_2^+ qui apparaissent au cours des bombardements par des ions krypton [*].

---

[*] La formation de "bulles" d'argon sur des échantillons d'aluminium portés à plus haute température a montré l'existence d'ions Ar_3^+, ... Ar_{20}^+ dont les distributions énergétiques sont très étroites ; ils ne résultent pas des mécanismes d'ionisation retardée examinés ici (57).

D'autres auteurs (117, 118) ont considéré que cette ionisation retardée résultait de réactions de transfert de charge entre des atomes éjectés à l'état neutre et des ions du faisceau incident, mais on peut supposer aussi que ces ions pourraient devoir leur origine à l'interaction entre les atomes neutres arrachés à la cible et les atomes de gaz rare réfléchis ou réémis dans des états excités métastables. L'intensité des émissions produites par ces mécanismes devrait varier par conséquent comme le carré de la densité des ions primaires. Or on peut constater que cette variation quadratique n'est pas toujours observée et que dans le cas de l'aluminium par exemple l'intensité de l'ionisation retardée croît proportionnellement à la densité du bombardement.

Dès lors il est permis de penser que la désexcitation d'atomes expulsés dans des états auto-ionisants métastables (119, 120) ou encore la dissociation de groupements polyatomiques émis dans des états excités à longue durée de vie (121, 122) peuvent expliquer la création d'ions loin de la surface.

Après avoir montré l'influence des particules primaires excitées produites au cours de l'impact des ions sur la surface de la cible, nous examinerons essentiellement l'ionisation des atomes primaires [x] .

---

[x] Les résultats concernant l'ionisation retardée des atomes métalliques sont examinés en détail à l'appendice 6.

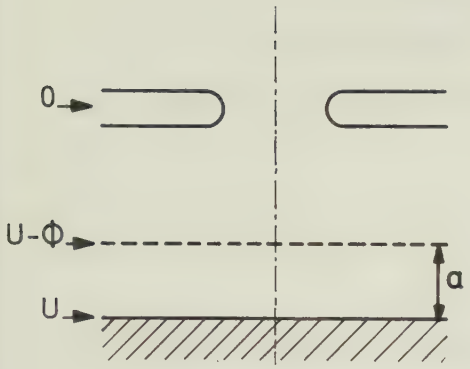


Fig. V - 1.

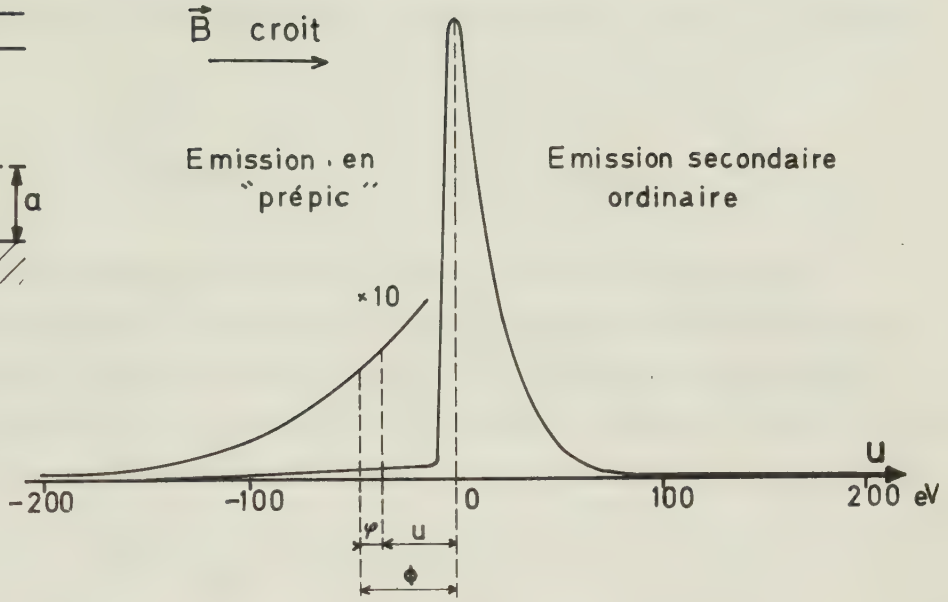


Fig. V - 2: Aspect de l'émission ionique d'un élément métallique.

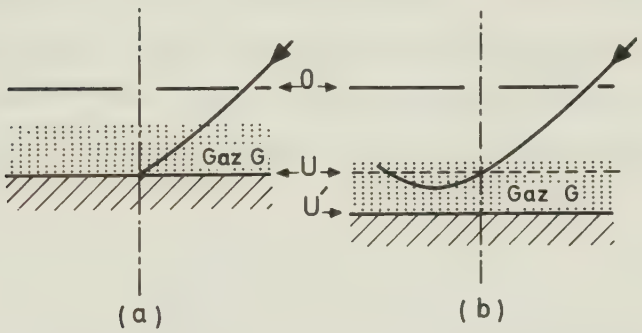


Fig. V - 4: Ionisation d'un gaz par les ions incidents seuls (b), ou par les particules primaires réfléchies également (a).

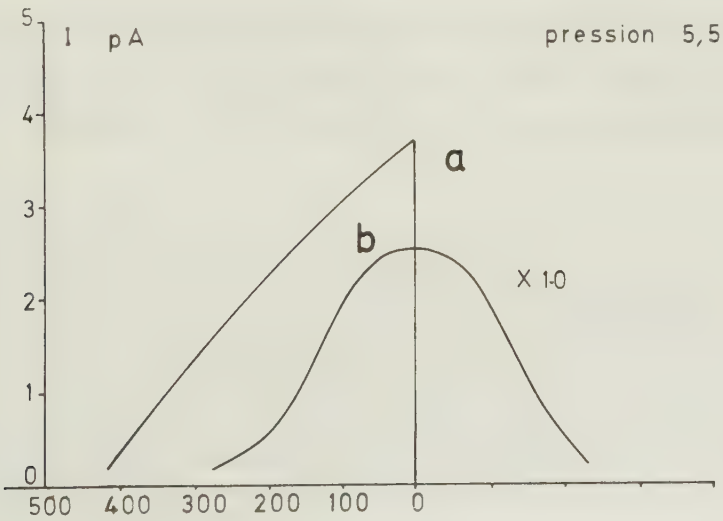


Fig. V - 5: Ionisation du gaz argon par un faisceau d'ions hélium en position (a) ou en position (b).

V. 3. Influence des particules primaires métastables

Les particules M arrachées à la cible peuvent s'ioniser [x] en interagissant avec les ions Ar^+ du faisceau de bombardement suivant la relation

$$\underset{\text{rapide}}{M + Ar^+} \longrightarrow \underset{\text{rapide}}{M^+} + \underset{\text{neutre rapide}}{Ar^\circ} \qquad (1)$$

sans qu'une fraction appréciable de l'énergie cinétique des ions Ar^+ soit transférée aux ions M^+ (118) . Mais ce n'est pas le seul processus qui puisse conduire à la production d'ions M^+. En effet, l'interaction entre une particule M et un atome excité métastable d'argon $A^{(m)}$ peut donner lieu à une réaction du même type (119, 120) :

$$M + A^{(m)} \longrightarrow M^+ + Ar + e^- \qquad (2)$$

si l'énergie d'excitation électronique est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'élément M (ce qui est toujours le cas lorsque M représente un élément métallique). Dans nos expériences les atomes $Ar^{(m)}$ ne peuvent provenir que de la réflexion des ions primaires après un nombre réduit de chocs, ou de l'éjection d'atomes d'argon implantés précédemment par le bombardement.

On peut alors remarquer que les atomes $Ar^{(m)}$ possèdent des durées de vie de l'ordre de la milliseconde (123), que leur vitesse est en moyenne bien plus faible que celle des ions Ar^+ (ce qui conduit au voisinage de la cible à des densités d'atomes métastables $Ar^{(m)}$ bien plus grandes que celles des ions Ar^+ du faisceau direct) et que la section efficace de la réaction (2) est nettement plus élevée que celle de la réaction (1) (124, 125). Il s'ensuit que l'ionisation retardée pourrait être due essentiellement au mécanisme (2). Une telle hypothèse devient plausible si l'on peut

---

[x] Nous nous sommes au préalable assurés que les défauts d'énergie des ions ne provenaient pas des collisions des ions secondaires sur les molécules du gaz résiduel : il est en effet facile d'éliminer cette hypothèse en constatant que l'intensité des "prépics" des ions métalliques demeure insensible à l'introduction d'un gaz non réactif (hélium) appliqué sous forte pression partielle au voisinage de l'objet. Il serait difficile d'expliquer d'ailleurs ainsi la formation des ions argon (figure 1). De plus, une telle contribution ne fournirait pas des intensités d'émission proportionnelles au carré de la densité.

mettre directement en évidence l'effet des atomes métastables en défalquant la part de l'ionisation qui revient au faisceau primaire direct. C'est ce que nous avons cherché à faire en substituant aux particules M, les atomes d'un gaz G que l'on introduit au voisinage de la cible.

Ionisation de l'argon au voisinage de la cible

L'objet est reculé en position (b) (figure 4) et son potentiel est élevé à la valeur U' de façon à maintenir le champ électrostatique E constant. Le faisceau primaire suit dans ces conditions une trajectoire parabolique identique à celle qu'il décrit lorsque la cible est en position normale (a), mais au lieu de s'arrêter sur l'équipotentielle U, il poursuit sa trajectoire et évite la cible; dans ces conditions, les ions G^+ ne peuvent être formés que par une réaction du type (1). Lorsque, sans changer le faisceau primaire, on replace l'objet dans sa position normale (a) en le portant au potentiel U, le faisceau direct frappe la cible et produit des atomes $Ar^{(m)}$; les atomes du gaz G peuvent alors être ionisés par les deux types de mécanismes. En défalquant ce qui revient à la réaction (1) (et qu'on mesure lorsque l'objet est en position (b)), on peut connaître la contribution de la réaction (2).

Nous avons ainsi examiné la formation d'ions Ar^+ observée en introduisant de l'argon sous une pression égale à $5\ 10^{-5}$ torr et en bombardant avec des ions He^+ ou des ions Ne^+ [x]. L'argon n'étant pas un gaz actif, l'adsorption reste négligeable de sorte que les seules possibilités d'ionisation sont essentiellement celles que nous avons décrites par les réactions (1) et (2).

Lorsque la cible est en position normale, le courant d'ions Ar^+ en fonction de u a l'allure indiquée sur la courbe (a) de la figure V. 5 ; dès que u = 0 , le courant s'annule car peu d'ions ont des valeurs de φ appréciables étant donné que peu d'énergie cinétique est cédée aux atomes d'argon, au cours des réactions (1) et (2), et que le système de collection élimine les ions dont l'énergie initiale est supérieure à 1 eV)

---

[x] Dans le cas inverse on ne peut observer l'ionisation de gaz hélium ou néon par des ions primaires argon car le potentiel d'ionisation de ces gaz est trop élevé pour permettre la réaction (1) et a fortiori la réaction (2).

(voir § I, 1 A). Par contre, lorsque la cible est reculée, l'allure est modifiée car l'ionisation par le faisceau direct (réaction 1) s'effectue dans des régions situées au-delà de l'équipotentielle U (fig. V. 4, courbe b).

Lorsque le faisceau frappe la cible, on observe que l'émission d'ions Ar^+ est considérablement renforcée ; les rapports des courants sont respectivement pour des bombardements He^+ et Ne^+ de l'ordre de 15 et 10, ce qui indique la part prépondérante prise par les particules métastables.

Ce résultat est corroboré par deux observations. D'une part la comparaison des courbes (a) et (b) de la figure 5 montre qu'il existe des ions Ar^+ qui sont créés dans des régions où le faisceau primaire, en raison de sa faible densité, produit peu d'ionisation ; d'autres particules ont donc pris le relai et pour les raisons indiquées plus haut, elles sont beaucoup plus efficaces (observons en outre que la décroissance du courant Ar^+ en fonction de la distance est faible sur les 100 premiers microns, ce qui est en relation avec la densité des atomes métastables qui varie lentement au voisinage de la cible). D'autre part, lorsqu'on bombarde avec des ions Ar^+ et que l'on introduit du krypton, les ions Kr^+ conservent pratiquement la même intensité quelle que soit la position de la cible. En effet, l'existence d'atomes $Ar^{(m)}$ ne peut rien changer car l'énergie d'excitation de $Ar^{(m)}$ (11,55 eV) est inférieure à l'énergie d'ionisation du krypton (14 eV).

On peut noter également que les renforcements de l'émission d'ions Ar^+ observés en présence d'une cible métallique au cours du bombardement par des ions Ne^+ dépendent assez peu du matériau de la cible (aluminium, cuivre ou or). La densité d'atomes métastables $Ne^{(m)}$ formés lors du bombardement ne semble donc pas être modifiée dans de grandes proportions avec la masse des atomes de la cible.

V. 4. Ionisation des atomes primaires

A) On peut se demander quelle est l'origine de l'émission d'ions Ar^+ observée dans des conditions ordinaires (pression du gaz résiduel de l'ordre de 10^{-7} torr), lorsqu'une cible métallique est bombardée par un faisceau d'ions Ar^+ (fig. 3). L'intensité du prépic Ar^+ varie de façon

quadratique avec la densité du faisceau primaire* et dépend de U suivant une loi qui rappelle celle de la courbe "a" de la figure 5.

Essayons de comparer l'émission d'ions argon secondaires observée figure 3 avec l'ionisation par un faisceau primaire Ar^+ du gaz argon. Appliqué comme précédemment avec une pression de $5\ 10^{-5}$ torr, on peut observer sur une cible d'aluminium l'émission (fig. V. 6) suivant que le faisceau frappe ou ne frappe pas la cible métallique.

Pour obtenir l'ionisation du gaz lorsque le faisceau frappe la cible, il faut tenir compte de l'ionisation observée en bon vide (fig. V. 3); c'est ainsi que nous avons obtenu la courbe a' (fig. V. 7) à partir de la courbe "a" de la figure 6 et de la courbe de la figure 3. La comparaison des courbes (a') et (b) montre, comme c'était également le cas pour l'ionisation du krypton par un faisceau d'ions Ar^+, qu'il n'existe pas de différences d'intensité selon que le faisceau frappe ou ne frappe pas la cible métallique. L'ionisation du gaz ne résulte que du transfert de charge direct avec le faisceau primaire ; en particulier, il ne semble pas que d'autres processus interviennent (transfert de charge avec des particules primaires réfléchies à l'état d'ions, par exemple).

L'ionisation du gaz, représentée figure V. 7 (courbe a') décroît relativement lentement avec U, ce qui résulte de l'étendue géométrique du faisceau dans le champ de la lentille L. Par contre, l'ionisation de l'argon dans les conditions normales de fonctionnement (fig. V. 3) décroît plus rapidement dès que l'on s'éloigne de la surface de la cible.

B) Ionisation des atomes primaires implantés

On peut montrer facilement que les ions secondaires Ar^+ ou les ions Kr^+ dans le cas d'un bombardement par des ions krypton sont formés à partir des

---

* Cette variation de densité est obtenue sans changer l'étendue géométrique du faisceau en introduisant sur son trajet une grille de transparence voisine de 50 % qui intercepte la moitié des ions qui iraient bombarder l'échantillon. Une variation de densité obtenue par une modification de l'amplitude de balayage ne conduit pas à des résultats aussi bons.
Dans le cas des ions primaires krypton, cette variation de densité peut être aussi obtenue en changeant simultanément d'isotope au niveau des filtrages primaire et secondaire ; le rapport des abondances isotopiques $84\ Kr^+/86\ Kr^+=3$ convient parfaitement.

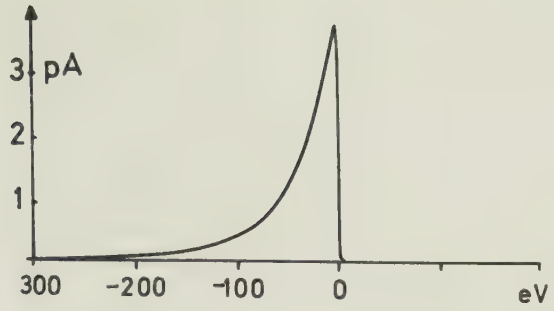


Fig. V - 3: Emission Ar^+ observée sur une cible d'aluminium bombardée par des ions A_r^+

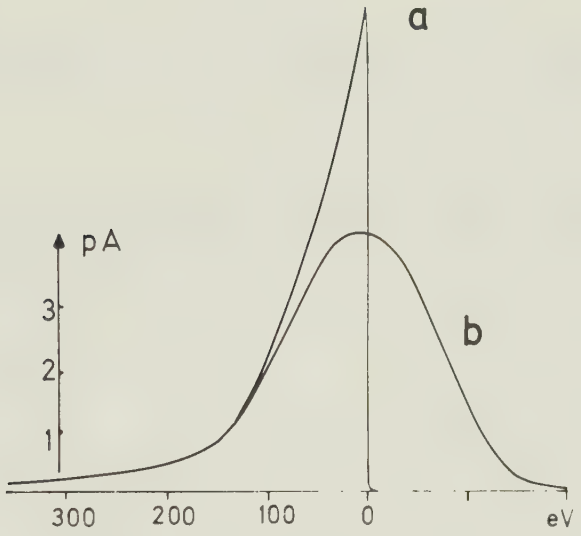


Fig. V - 6: Ionisation du gaz argon par un faisceau d'ions Ar^+ en position (a) ou en position (b).

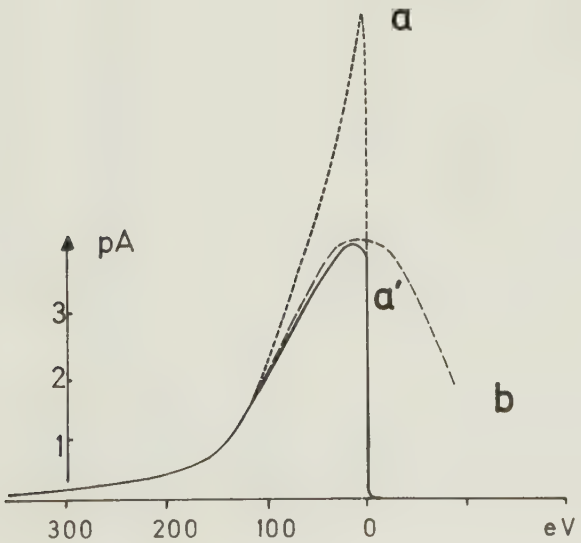


Fig. V.- 7: Comparaison des émissions observées figures V - 3 et V - 7.

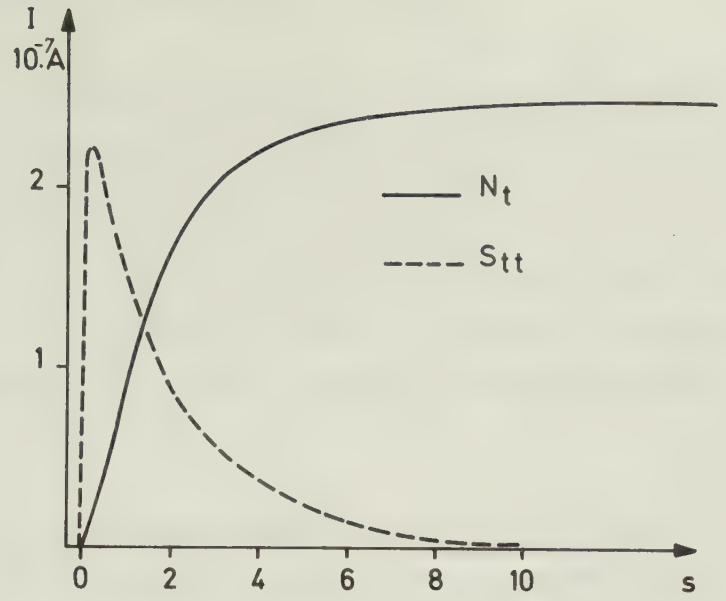


Fig. V - 8: Etablissement de l'émission 84 Kr^+ en position transparente (N_t) ; Décroissance de l'émission 86 Kr^+ après saturation en position transparente (S_{TT}).

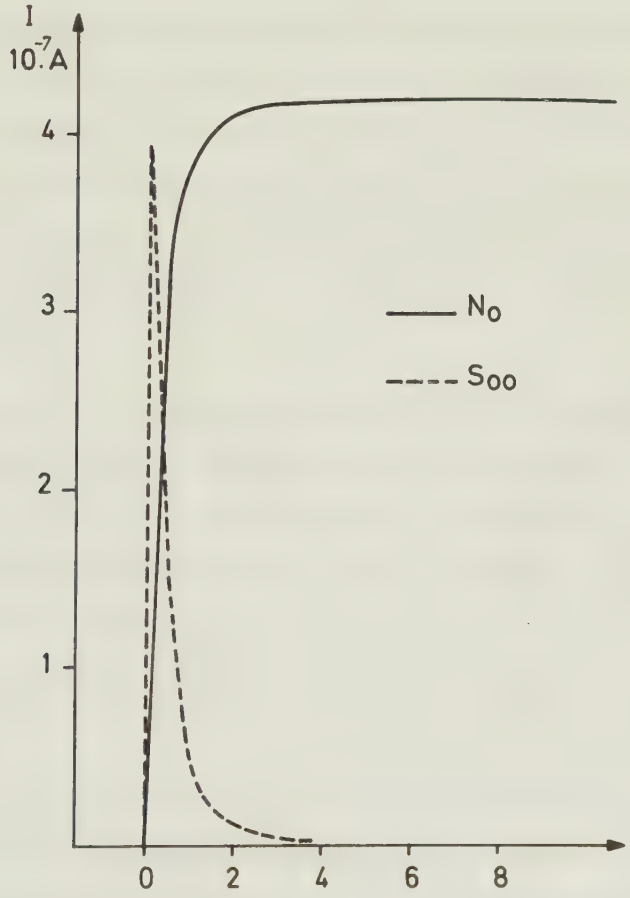


Fig. V - 9: Même expérience qu'en V - 8 en position opaque avec des densités légèrement plus fortes.

atomes primaires implantés dans la cible.

Pour cela bombardons successivement la cible avec deux sortes d'ions primaires ou mieux deux isotopes. Lorsque l'on établit le bombardement à l'argon après un bombardement prolongé au krypton on constate que l'intensité initiale des ions secondaires Ar^+ est nulle ; elle croît progressivement pour atteindre sa valeur d'équilibre. Dans les mêmes conditions l'intensité des ions Kr^+ s'établit instantanément,puis décroît progressivement au fur et à mesure de l'appauvrissement de la cible en krypton.

Il en est de même lorsque, après avoir saturé la cible par un bombardement par l'isotope 86 du krypton on la bombarde par l'isotope 84 : l'intensité des ions secondaires 86 s'établit instantanément à une valeur I qui décroît petit à petit, alors que l'isotope 84 voit son intensité, initialement nulle, croître progressivement jusqu'à une valeur d'équilibre très voisine de l'intensité initiale de l'isotope 86. Ces expériences ont été effectuées sur des échantillons monocristallins d'aluminium placés, soit dans des positions opaques,soit dans des positions transparentes, (voir figs. V. 8 et V. 9) avec des densités primaires légèrement différentes. Nous désignons par N_T et N_o les courbes qui traduisent l'établissement des courants ioniques secondaires (isotope 84) et par S_{TT} et S_{oo} les profils de concentration (isotope 86) des ions implantés à saturation dans des positions d'équilibre transparentes ou opaques,et relevés dans les mêmes positions.

Montrons que l'intensité initiale I de l'isotope ^{86}Kr doit bien coïncider avec la valeur de stabilisation du courant $^{84}Kr^+$. En effet, lorsque l'on atteint la saturation de l'échantillon en atomes primaires, le nombre d'atomes implantés est égal au nombre d'atomes éjectés du fait de la pulvérisation ; la concentration C en atomes primaires implantés dans la cible est indépendant des intensités primaires (celle -ci n'intervient que sur le temps nécessaire pour atteindre la saturation).

Nous verrons que l'ionisation de ces atomes ^{86}Kr implantés résulte de réactions de transfert de charge avec les ions $^{84}Kr^+$ du bombardement primaire ultérieur. L'intensité de $^{86}Kr^+$ est donc proportionnelle

au produit de la densité du faisceau primaire et par le nombre d'atomes ^{86}Kr éjectés par seconde ; ce dernier nombre est égal au produit de la concentration C de ^{86}Kr au voisinage de la surface par le rendement de pulvérisation S de la cible et par le nombre d'ions $^{84}Kr^+$ arrivant par seconde. Dans ces conditions l'intensité des ions $^{86}Kr^+$ dépend du carré de la densité de bombardement tout comme l'intensité des ions $^{84}Kr^+$ à saturation. On comprend donc que l'intensité initiale I des ions $^{86}Kr^+$ soit très voisine de celle qui est mesurée pour la valeur de stabilisation des ions $^{84}Kr^+$. On peut remarquer en outre que la somme $S_{oo} + N_o$ ou $S_{TT} + N_T$ demeure aussi pratiquement constante et égale à la valeur I.

C) Influence des effets du réseau

Examinons l'influence des effets directionnels sur l'intensité des ions secondaires Ar^+ et Kr^+ qui sont formés au cours du bombardement d'un monocristal d'aluminium par des ions argon ou krypton. On peut constater que malgré les grandes différences de rendement de pulvérisation, l'intensité des ions formés à partir des éléments primaires demeure identique que la cible soit placée en position transparente ou en position opaque (lorsque la cible longuement bombardée présente donc un relief important, on peut toutefois noter des écarts qui ne dépassent pas 10 % des valeurs des courants). Or nous avons indiqué que les ions Ar^+, par exemple, sont formés à partir des atomes d'argon implantés au cours du bombardement, on peut admettre que leur intensité est proportionnelle à la concentration en atomes d'argon présents dans la cible. Il en résulte par conséquent que les concentrations en argon varient exactement de façon à compenser les changements de rendements de pulvérisation. Si S_T et S_o désignent, par exemple, les rendements de pulvérisation[x] et C_T et C_o les concentrations atomiques en gaz primaire dans des mêmes positions transparente et opaque, on peut écrire :

$$C_T \cdot S_T = C_o \cdot S_o$$

---

[x] Dans les mesures de rendement de pulvérisation on ne décompte habituellement que les atomes métalliques éjectés. Ici il faudrait en toute rigueur en tenir compte : $S' = S + \eta$ où η représente la fraction n_i/n_a du nombre n_i des atomes implantés au nombre n_a des ions primaires incidents

$$n_a = n_i + n_r \quad , \quad \eta = \frac{n_i}{n_a} \quad , \quad 0 < \eta < 1$$

Cette relation exprime aussi que le nombre d'atomes primaires éjectés donc implantés est indépendant de la position angulaire de la cible. Comme les variations de rendements de pulvérisation sont importantes, les variations de concentration des atomes primaires ne sont pas négligeables. Toutefois, la mise à l'équilibre de la cible n'est pas instantanée et il en résulte que si l'enregistrement des ions secondaires Ar^+ en fonction de la position angulaire est effectué trop rapidement, on n'obtient pas des résultats très reproductibles.

Par contre, lorsque après avoir bombardé longtemps l'échantillon en position transparente, on le place en position opaque, on peut observer, avant que l'équilibre ne s'établisse, une émission très intense puisque la concentration en argon C_T et la vitesse de pulvérisation S_o sont toutes deux très importantes. Inversement le passage rapide d'une position opaque à une position transparente se traduit par une faible émission d'argon. On montre facilement que le rapport des intensités initiales mesurées dans ces conditions sont dans le rapport des carrés de rendement de pulvérisation, valeurs qui sont en bon accord avec les observations expérimentales.

Signalons que ces déséquilibres de concentration jouent un rôle particulièrement important dans le rassemblement des atomes primaires en bulles observées sur des échantillons portés à plus haute température (200° C environ) comme l'a noté R. Laurent (57).

On peut remarquer aussi qu'une partie des atomes primaires sont émis également dans des mécanismes d'ionisation retardée à l'état d'ions Ar_2^+ , Kr_2^+ . Mais cette fois leur intensité varie au cours de la rotation de l'échantillon et demeure proportionnelle à la densité du faisceau incident. Dans ce cas il est vraisemblable que la molécule Ar_2 ou Kr_2 quitte la cible dans un état excité auto-ionisant à longue durée de vie : $Ar_2 \longrightarrow Ar_2^+ + e^-$ analogue aux mécanismes proposés pour l'ionisation retardée des atomes d'aluminium (voir appendice 6). Le nombre de molécules Ar_2 émises par l'échantillon doit varier cette fois comme le carré de la concentration en argon et l'on comprend donc que l'intensité des ions Ar_2^+ soit plus importante dans une position transparente.

Remarque

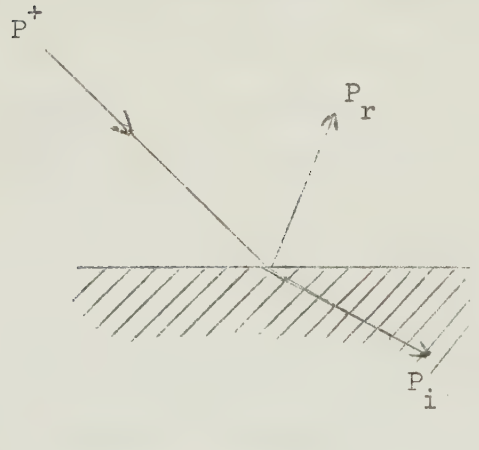
Nous avons vu plus haut que les fractions du faisceau primaire implantées et réfléchies demeurent indépendantes de la position du cristal bombardé. Nous aurions pu établir ce fait à partir d'autres résultats expérimentaux :

En effet l'ionisation retardée des atomes de cuivre résulte (voir appendice 6) de mécanismes analogues à ceux qui ont été observés au cours de l'ionisation du gaz argon par un bombardement Ne^+.

$$Cu + Ar^m \longrightarrow Cu^+ + Ar$$

Or l'intensité des ions Cu^+ ionisés à grande distance de la surface de l'échantillon (voir fig. II. 2) suit les mêmes lois de variation avec la position angulaire que celle du pic principal des ions de faible énergie. Comme l'intensité des atomes de cuivre éjectés suit également ces mêmes variations, il faut admettre que la quantité d'atomes métastables d'argon produits au cours du bombardement demeure indépendante de la position angulaire de l'échantillon. On aurait observé sans doute des variations similaires en fonction de la position angulaire si l'on avait observé les expériences précédentes d'ionisation du gaz argon par le bombardement néon sur des échantillons monocristallins.

D) Mécanismes d'ionisation des atomes primaires de gaz rare



Désignons par P^+ l'ion primaire incident, P_i et P_r les atomes primaires implantés et réfléchis.
L'ionisation de l'argon, par exemple, peut résulter d'un transfert de charge avec les ions primaires (réaction 1d), d'une réaction entre particules excitées, (2d) et (3d) ou d'un transfert de cherge avec des particules réfléchies

à l'état d'ions (1 d bis)

$$P_i + P^+ \longrightarrow P_i + P^+_{rapide} \qquad (1d)$$

$$P_i + P_r^+ \longrightarrow P_i + P_r \qquad (1d)\ bis$$

$$P_i^{(m)} + P_r^{(m)} \longrightarrow P_i^+ + P_r \qquad (2d)$$

$$P_i^{(m)} + P_i^{(m)'} \longrightarrow P_i^+ + P_i' \qquad (3d)$$

Cette dernière relation ne joue pas un rôle important dans nos expériences. Pour s'en rendre compte on peut saturer la cible en argon et observer l'émission Ar^+ en bombardant ensuite avec des ions Kr^+.

Le tableau des potentiels d'ionisation V_i et des niveaux métastables ci-dessous montre que l'ionisation de l'argon ne sera pas possible par le processus de transfert de charge mais que celle-ci pourrait quand même se produire si l'atome d'argon quittait la cible sous forme métastable.

	V_m	V_i
Ar	11,55 V	15,76 V
Kr	9,51 V	14,00 V

L'expérience montre qu'il n'y a pas d'émission d'ions Ar^+ dans ces conditions ce qui veut dire que peu d'argon est éjecté hors de la cible sous forme métastable.

Montrons maintenant que quel que soit le mécanisme (1) ou (2) envisagé, le nombre d'atomes primaires réfléchis reste le même, quelle que soit la position angulaire de l'échantillon :

Soit n_r et n_i le nombre de particules primaires réfléchies et implantées à la suite de l'impact de n_a ions incidents par seconde.

$$n_a = n_r^o + n_i^o \qquad \text{en position opaque}$$

$$n_a = n_r^T + n_i^T \qquad \text{en position transparente}$$

Lorsque le mécanisme (1) intervient seul, le nombre de particules primaires ionisées est proportionnel au produit de n_a par le nombre de particules implantées (et donc désorbées en régime de saturation).

$$I_o(P^+) = \alpha\, n_i^o\, n_a$$

$$I_T(P^+) = \alpha\, n_i^T\, n_a$$

Or $\quad I_o = I_T$ d'après les expériences

Donc $\quad n_i^T = n_i^o$

D'où $\quad n_r^o = n_r^T$

- Si le mécanisme (2) intervenait seul on arriverait aussi à la même conclusion.

- Lorsque les réactions (1d) et (1d) bis contribuent simultanément :

$$I_o = \alpha\, n_i^o\, n_a + \beta\, n_i^o\, n_r^o$$

$$I_T = \alpha\, n_i^T\, n_a^T + \beta\, n_i^T\, n_r^T$$

$I_o = I_T$ entraîne

$$\alpha n_a(n_a - n_r^o) + \beta(n_a - n_r^o) = \alpha\, n_a(n_a - n_r^T) + \beta(n_a - n_r^T)\, n_r^T$$

$$\alpha n_a(n_a - n_a - n_r^o + n_r^T) = \beta\, n_r^T\,(n_a - n_r^T) - n_r^o(n_a - n_r^o)$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{n_a\, n_r^T + (n_r^T)^2 - n_a\, n_r^o - (n_r^T)^2}{n_a(n_r^T - n_r^o)}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = 1 - \frac{n_r^T + n_r^o}{n_a}$$

Les seules variables sont ici n_r^T et n_r^o.
Pour que cette relation demeure vérifiée avec des paramètres α et β constants, il est nécessaire que $n_r^T = n_r^o$.

Remarquons que l'expérience montre qu'il y a peu d'argon réfléchi à l'état d'ions (60) ce qui tendrait à prouver que la réaction (1) demeure le principal mécanisme d'ionisation des atomes de gaz rare implantés.

E) Ionisation des atomes primaires désorbés

Les intensités des ions krypton mesurées au cours du bombardement d'un même échantillon d'aluminium sont légèrement plus élevées ($5,3 10^{-8}$ A à la sortie du multiplicateur) que celles des ions Ar^+ ($3,8 10^{-8}$ A) observées durant le bombardement par des faisceaux d'ions de même densité. Or si la réflexion des atomes d'argon sur une cible d'aluminium est possible au cours des chocs binaires dans les conditions de nos expériences (angle d'incidence 66° lorsque U = 4000 V), il n'en est pas de même des ions krypton. Ceci montre que la réaction (2) n'intervient pas de façon importante dans l'ionisation des atomes primaires. De même, lorsque au cours d'un bombardement Ar^+ on réduit l'angle d'incidence du faisceau (en baissant la tension U appliquée à l'objet et en accroissant la distance Δ) on élimine cette possibilité de réflexion, on peut constater que l'intensité de l'émission Ar^+ (mesurée à une même densité) se trouve légèrement accrue. L'absence de réflexion se traduit par une élévation de la concentration en argon dans la cible et il en est de même des ions secondaires Ar^+.

D'après l'ensemble de ces résultats, seule la réaction de transfert de charge avec les ions incidents (1) demeure pratiquement possible.

La grande intensité des ions secondaires formés à partir des atomes de gaz rare du bombardement primaire comparée à l'intensité des ions métalliques qui résultent ainsi des mécanismes d'ionisation retardée provient très probablement des différences de vitesse des atomes au moment où ils quittent la cible ; les atomes métalliques quittent la cible avec des énergies de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts alors que les atomes de gaz rare implantés semblent être désorbés avec une énergie cinétique initiale beaucoup plus faible dès qu'ils se trouvent dans les dernières couches de la cible. Leur probabilité d'ionisation par les ions incidents est par conséquent plus élevée parce qu'ils restent beaucoup plus longtemps au voisinage de la cible dans le faisceau de bombardement.

Par ailleurs si la grande majorité des atomes d'argon est éjectée par un mécanisme qui s'apparente à une désorption, on comprend que l'on n'ait pas observé des atomes primaires dans des états excités. On peut remarquer aussi que les concentrations en atomes primaires implantés dans la cible sont importantes :

Dans le cas du bombardement Kr^+, nous avons mesuré des rendements de pulvérisation de 15 at/ion en position opaque et 5 at./ion en position transparente; négligeant la réflexion des atomes primaires dans des collisions multiples, on obtient à l'équilibre de saturation les concentrations atomiques :

$\frac{1}{15+1}$ soit 6,2 % en position opaque

$\frac{1}{6}$ soit 16 % en position transparente

V. 5. Relevé de la distribution en profondeur des atomes primaires implantés

Intéressons-nous maintenant au relevé des distributions en profondeur des atomes de krypton primaires implantés en utilisant successivement les isotopes 84 et 86.

A) Saturation de l'échantillon en krypton

Reprenons des expériences analogues à celles qui ont été décrites sur les figures V. 8 et V. 9. Après avoir bombardé l'échantillon d'aluminium par des ions primaires $^{86}Kr^+$ (pour éliminer l'oxyde superficiel ou toute trace de $^{84}Kr^+$ qui résulterait d'expériences précédentes suivons la montée de l'émission secondaire $^{84}Kr^+$. Quand le cristal est placé en position transparente ou en position opaque, on obtient respectivement les enregistrements N_T et N_o de la figure V. 10. Les pénétrations différentes des ions primaires en position opaque et transparente sont à l'origine des différences observées sur ces enregistrements en fonction du temps. Pour les comparer il est nécessaire de les ramener sur une même échelle de profondeurs pour tenir compte des variations des rendements de pulvérisation. C'est ainsi que nous avons tracé la courbe N'_o homologue de l'enregistrement N_o lorsqu'on adopte le rendement de pulvérisation de la direction transparente (le rapport des rendements de pulvérisation a été déterminé d'après les résultats du chapitre II, par la comparaison des intensités Al^+

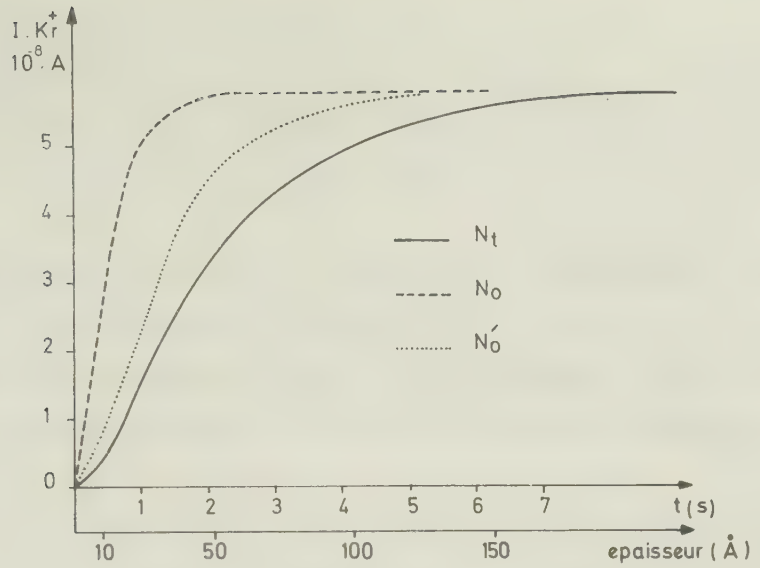


Fig. V - 10: Etablissement de l'émission 84 Kr^+ en position opaque ----- N_O, et en position transparente ——— N_T , la courbe N'_O ..... est déduite de N_O après correction de vitesse de pulvérisation.

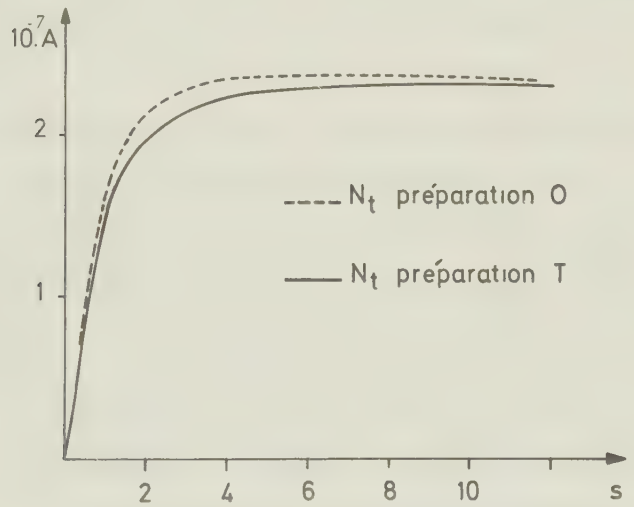


Fig. V - 11: Influence de la position de préparation (bombardement préalable de 86 Kr^+) sur le relevé N_T de l'établissement de l'émission 84 Kr^+

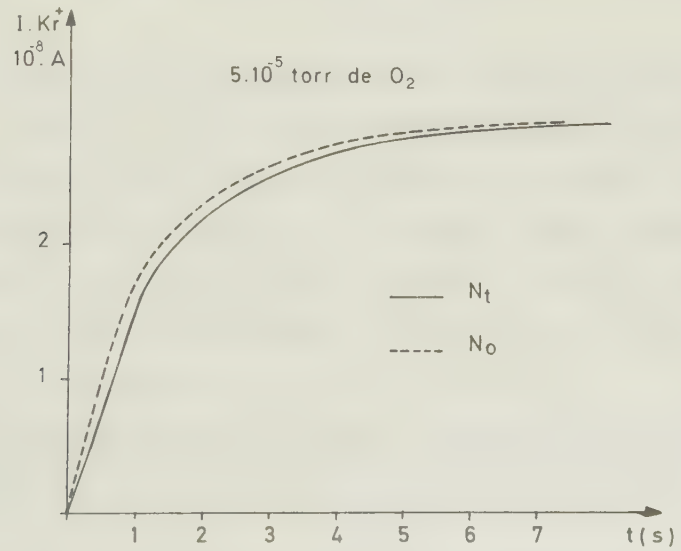


Fig. V - 12: Influence d'une pression partielle sur les relevés N_T et N_O.
La densité du bombardement 84 Kr^+ est la même que sur la figure V.10
Les courbes sont pratiquement confondues.

dans les deux orientations opaques et transparentes retenues. Ce rapport est ici égal à 2,5); il suffit donc d'effectuer une affinité des abscisses*. La saturation en ^{84}Kr de l'échantillon est atteinte lorsque l'on a pulvérisé 110 Å et 170 Å en position opaque et transparente respectivement.

On pourrait peut être penser que le bombardement préalable pourrait avoir une légère influence sur ces tracés, suivant que le bombardement est effectué en position opaque ou transparente. Mais on sait que les variations de la transparence du cristal en cours de bombardement sont faibles (voir § II. 3. C).
Lorsque les relevés sont effectués en position opaque, la position du bombardement préalable (préparation) n'a pratiquement aucune influence ; mais on peut toutefois en noter une très faible lorsque l'enregistrement est effectué en position transparente (voir fig. V. 11) : le cristal apparaît moins transparent lorsqu'il a été préparé en position opaque, résultat qui s'accorde bien avec les observations antérieures.

De même lorsque la seconde partie de ces expériences est pratiquée sous pression partielle d'oxygène, les deux courbes N_T et N_o se confondent pratiquement (voir fig. V. 12). Ce résultat était prévisible puisque l'oxygène élimine les effets cristallins en pulvérisation comme en émission ionique secondaire, car la forme de ces courbes est liée à la pénétration des ions primaires. L'élimination des effets directionnels s'accompagne donc d'une uniformisation des pénétrations des ions incidents dans le cristal. La comparaison de la pente initiale de ces courbes avec celle de la courbe N'_o (de la figure V. 10) peut montrer aussi que l'opacité se trouve accrue dans ces conditions, si l'on admet que la vitesse de pulvérisation n'est guère modifiée par l'oxygène en position transparente (voir III, § 3. B).

La comparaison des intensités observées dans ces expériences avec celles de la figure V. 10 qui a été effectuée avec la même densité peut montrer aussi que la réduction de l'intensité des ions secondaires Kr^+ qui apparaît en pression partielle d'oxygène a sans doute pour origine une diminution de la concentration en atomes primaires implantés. La même observation peut être faite dans le cas d'un bombardement Ar^+.

---

* Nous ne nous intéresserons ici qu'à la comparaison de la rapidité des croissances des courants. Nous ne corrigeons donc pas l'ordonnée de ces courbes.

B) Relevés de brèves implantations

Pour suivre de manière plus analytique la pénétration des ions primaires, nous avons relevé le profil des ions $^{84}Kr^{+}$ implantés dans l'échantillon à la suite d'un bombardement de très courte durée(voir fig. V. 12) effectué successivement en position opaque g_{oo} et transparente g_{To}, mais le relevé a été fait en position opaque.

Lorsque l'implantation est effectuée en position opaque, la pénétration des ions est faible et par conséquent la concentration superficielle en krypton est élevée, c'est pourquoi on peut noter une forte intensité initiale. On peut également remarquer que les aires comprises entre les axes de coordonnées et les courbes se correspondent bien, ce qui montre que la quantité de gaz implanté est à peu près la même (puisque la réflexion reste la même) et que l'éjection des atomes ^{84}Kr par la pulvérisation est négligeable au cours de la brève implantation.

En outre on peut s'étonner de la décroissance des courants au-delà de 50 Å : à 200 Å de la surface on mesure des émissions supérieures à $\frac{1}{100}$ de l'intensité initiale pour le relevé g_{To} ; cette observation ne se reproduit pas lorsque le relevé est effectué en position transparente (g_{TT}) . L'enfoncement des atomes superficiels par le bombardement primaire produit cet effet ; nous allons l'examiner plus en détail.

C) Profils après saturation - Enfoncement des atomes par les ions primaires

Après avoir saturé le cristal par un bombardement prolongé par l'isotope ^{84}Kr, nous avons relevé les profils de répartition en profondeur de cet isotope en utilisant des ions primaires $^{84}Kr^{+}$.

Les différents relevés sont enregistrés sur la figure V. 13 par les repères S_{TT}, S_{To} et S_{oo} ("S" indique que l'implantation a été effectuée à saturation dans une position désignée par le premier indice transparente "T" ou opaque "O"; le second indice donne la position du cristal lors du relevé). L'échelle des profondeurs en position transparente a été indiquée en abscisse ; dans le cas d'un relevé en position opaque, elle serait 2,5 fois plus resserrée.

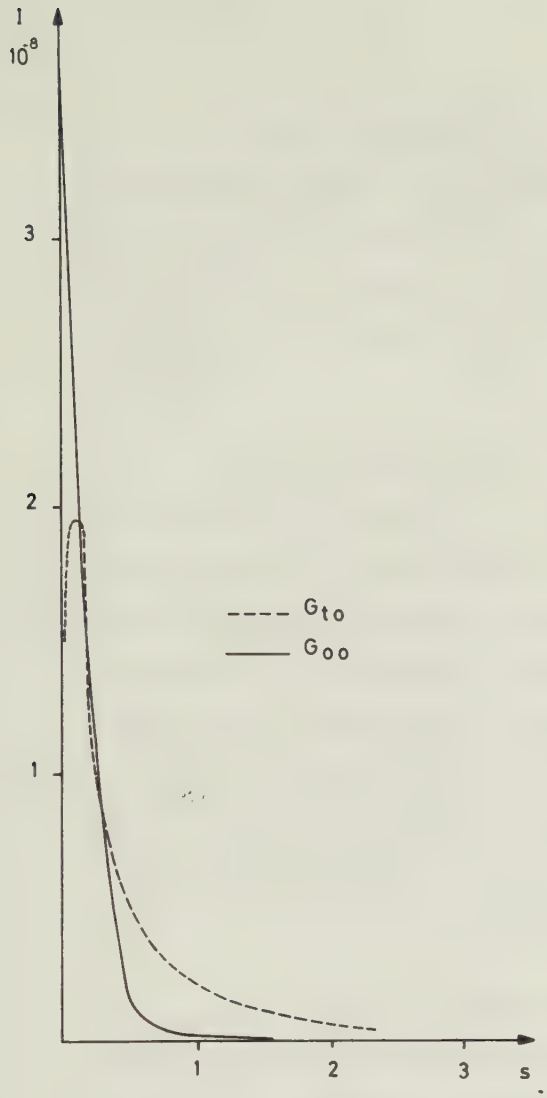


Fig. V - 13: Relevés en position opaque de brèves implantations de $^{84}Kr^{+}$ en position opaque ——— et en position transparente ----- (les intensités sont mesurées en sortie du multiplicateur qui a un gain voisin de 10^{+6}).

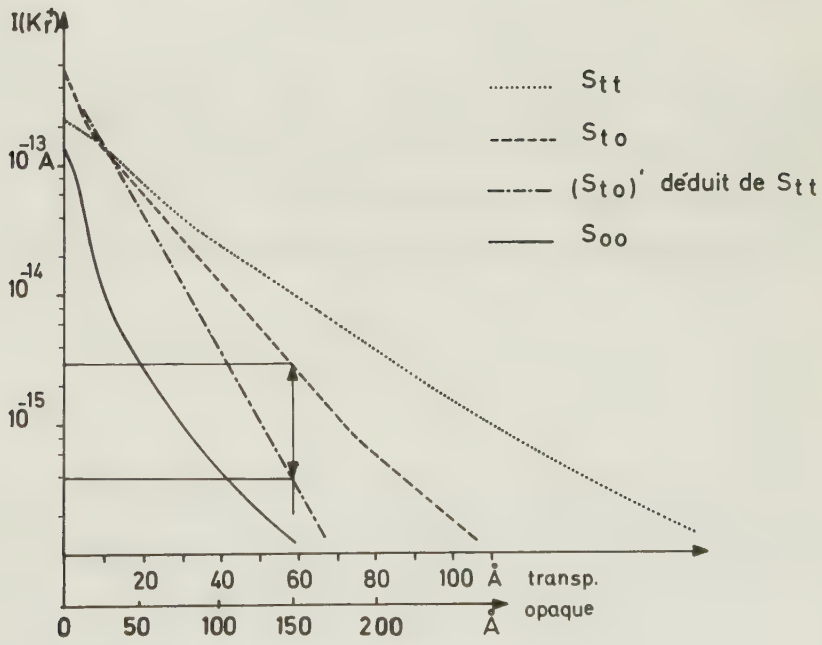


Fig. V - 14: Relevé des profils après saturation. La courbe $(S_{TO})'$ ——·—— déduite de S_{TT} décroît bien plus vite que le relevé effectué S_{TO} — — — ce qui montre l'importance de l'enfoncement : à 150 Å de la surface la concentration relevée peut être 10 fois supérieure à la concentration réelle.

On peut remarquer que les intensités initiales S_{oo} et S_{To} sont dans un rapport voisin du rapport de transparence (voir chapitre V, § 4) et que la décroissance des intensités $^{84}Kr^{+}$ se fait beaucoup plus rapidement lorsque l'implantation est effectuée en position opaque, ce qui traduit tout simplement une pénétration plus faible des ions en position opaque.

Mais les résultats les plus intéressants sont obtenus lorsque l'on construit la courbe $(S_{To})'$ déduite de S_{TT} en effectuant une correction de vitesse de pulvérisation. Cette correspondance fait bien coïncider les intensités initiales avec la courbe S_{To} relevée directement, mais lorsque la profondeur s'accroît, la courbe $(S_{To})'$ décroît bien plus rapidement que la courbe (S_{To}). Cette expérience montre qu'une partie des atomes de krypton implantés ont été poussés en profondeur au cours du relevé du profil en position opaque. Des relevés en position transparente perturbent moins les répartitions des atomes de la cible, mais il n'est pas exclu qu'il existe encore un léger enfoncement dans ce cas.

Une conséquence pratique importante de ces résultats est qu'il faut se placer dans des positions transparentes lorsque l'on cherche à relever des profils. Cela est d'autant plus nécessaire que le profil est plus raide.

Signalons que les courbes S_{To} et S_{oo} ou S_{TT} et S_{oT} correspondantes à des implantations effectuées sous pression partielle d'oxygène se confondent pratiquement, ce qui montre que les différences de pénétration des ions incidents sont éliminés en même temps que les effets directionnels (voir chapitre III).

D) Remarque

Avant de nous étendre plus en détail sur l'enfoncement des atomes par le bombardement, signalons que d'autres auteurs ont établi des relations qui unissent les profils correspondants respectivement à une implantation très brève (désignée ici par δ), à une implantation à saturation (S) et à l'établissement de la saturation dans un cristal (N) (126, 127, 128) ; La courbe S se déduit du relevé g par intégration, une seconde intégration fournit le relevé N.

La méthode expérimentale, utilisée par ces auteurs, consiste à relever la courbe N d'implantation d'ions radioactifs $^{85}Kr^+$ dans le germanium et ensuite par abrasion par pulvérisation avec l'isotope ^{84}Kr à mesurer le profil S. Là aussi, l'enfoncement pourrait expliquer une décroissance des profils g trop lente d'après les estimations de ces auteurs.

V. 6. Enfoncement des atomes d'oxygène

D'autres expériences ont été effectuées pour mettre en évidence l'enfoncement des atomes par le bombardement primaire. Il est bien connu que la couche d'oxyde constituée sur un monocristal d'aluminium est extrêmement mince car l'oxygène diffuse peu dans ce métal ; de tels échantillons nous fournissent facilement des profils extrêmement raides que l'on peut examiner au micro-analyseur ionique en suivant par exemple l'évolution des courants O^- ou AlO^+.

A) Oxygène adsorbé

Après avoir décapé la couche superficielle d'oxyde d'un monocristal d'aluminium avec un bombardement argon et repéré les positions angulaires en relevant la courbe $I(Al^+) = f(\Psi)$, nous avons supprimé le bombardement et exposé l'échantillon à une pression partielle d'oxygène ($5\ 10^{-5}$ torr) pendant 5 minutes. La chute de l'émission AlO^+ est enregistrée (après avoir supprimé l'arrivée d'oxygène), avec l'échantillon placé soit dans une position opaque (A_o), soit dans une position transparente (A_T).

Les enregistrements A_o et A_T en fonction du temps sont assez voisins. Or comme on sait que les vitesses de pulvérisation sont dans un rapport 3,4, cela indique que dans ce cas également les atomes d'oxygène ont été poussés plus loin en position opaque qu'en position transparente. L'importance de cet enfoncement se voit sur le graphique V. 14. sur lequel nous avons reporté la courbe A_o et construit le tracé A'_o déduit de A_T en effectuant les corrections de vitesse de pulvérisation (ordonnée × 3,4 ; abscisse × $\frac{1}{3,4}$)

La décroissance initiale de la courbe A'_o est bien plus rapide que celle de la courbe A_o. Mais on peut remarquer que la rapidité de cette décroissance se réduit progressivement. Ce comportement n'est pas dû à l'oxygène résiduel de l'appareil car dans ce cas on devrait atteindre un palier, or il n'en est rien puisque les courants AlO^+ deviennent inférieurs à la limite de sensibilité de l'appareil de mesure. Il pourrait s'agir

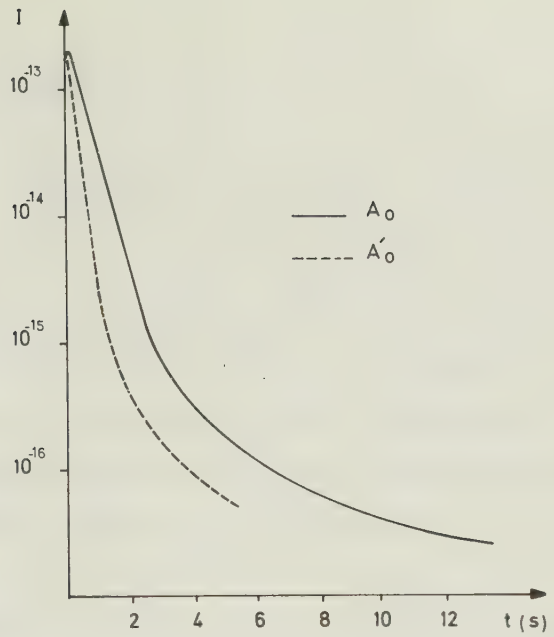


Fig. V - 15: Elimination de l'oxygène adsorbé sur l'aluminium - enregistrement des émissions AlO^+. Les relevés A_O et A_T sont quasiment confondus. La courbe A'_O déduite de A_T après correction de vitesse de pulvérisation montre l'enfoncement des atomes d'oxygène par le bombardement en position opaque.

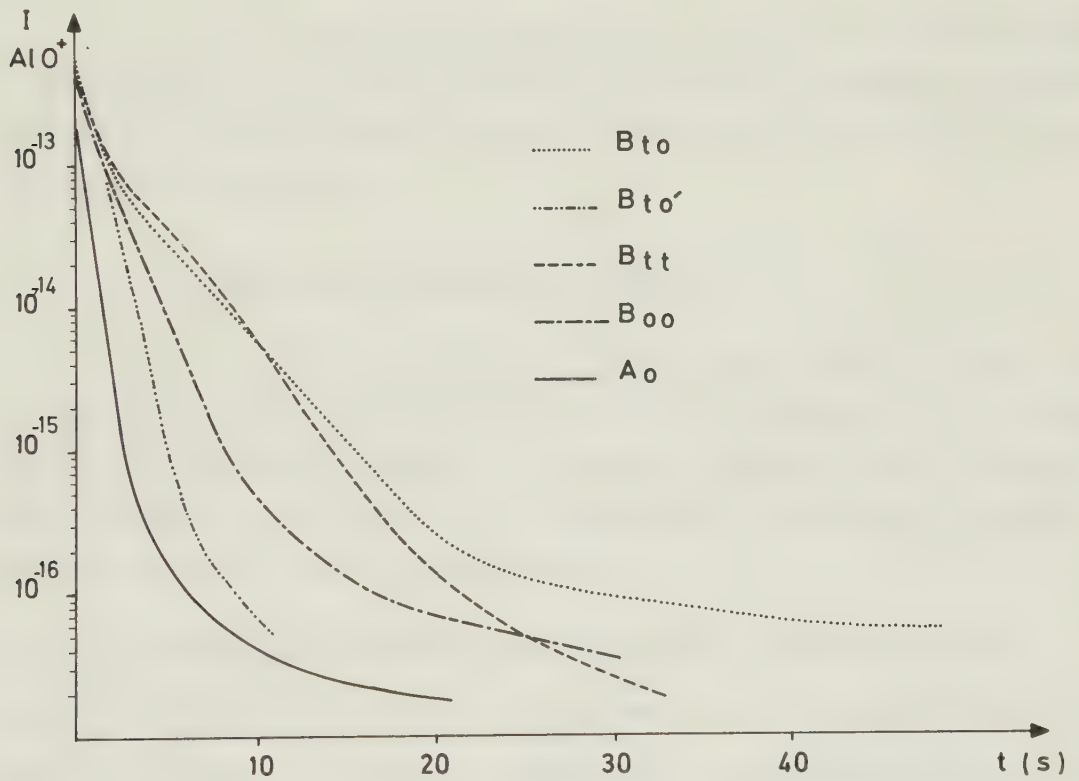


Fig. V - 16: Adsorption de l'oxygène sur de l'aluminium sous bombardement Ar^+, puis relevé des profils sans oxygène. Le tracé $(B_{TO})'$ déduit du relevé (B_{TT}) homologue en position opaque décroît bien plus rapidement que le relevé expérimental B_{TO} . L'enfoncement est important lorsque les profils sont relevés en position opaque. La courbe A_O est donnée à titre de comparaison.

du phénomène de redépôt :

Une part importante de la matière arrachée à la cible par la pulvérisation se fixe sur la face de la lentille collectrice située en regard de l'échantillon. Une certaine fraction des atomes ainsi déposés peuvent se trouver chassée ultérieurement par l'arrivée de particules neutres rapides (ou d'ions non collectés) issues de l'objet. Comme la composition du "redépôt" dépend essentiellement de la composition antérieure de l'échantillon, les mesures seront d'autant plus perturbées que la composition de la cible varie rapidement en profondeur.

Ia situation initiale de nos expériences est celle d'un échantillon oxydé face à une lentille couverte d'aluminium oxydé également; comme cette seconde couche est pulvérisée lentement, les mesures sont faussées surtout lorsque la concentration d'oxygène dans l'échantillon devient faible.

On pourrait sans doute supprimer cet effet en recouvrant constamment la face de la lentille par un dépôt métallique non oxydable, de l'or par exemple,que l'on pourrait obtenir par pulvérisation cathodique avec une source d'ions auxiliaire.

B) Oxygène adsorbé sous bombardement

Reprenons les mêmes expériences que précédemment mais sans interrompre le bombardement Ar^+ durant l'exposition de l'échantillon à l'oxygène. Après avoir éliminé l'oxygène de l'appareil relevons comme auparavant les variations des courants AlO^+ en fonction du temps. Sur la figure V. 15 ont été reportés divers enregistrements

B_{oo} adsorption en position opaque, profil en position opaque

B_{TT} adsorption en position transparente, profil en position transparente

B_{To} adsorption en position transparente, profil en position opaque

et à titre de comparaison la courbe A_o précédente.

On peut constater que dans ces différents cas l'intensité initiale se trouve environ quatre fois plus élevée que lorsque la fixation de l'oxygène est effectuée sous faisceau primaire, ce qui signifie que le bombardement permet de constituer une couche oxydée plus importante que

l'adsorption seule. Une fois la couche d'oxyde éliminée, les différences de vitesse de pulvérisation avec la position angulaire se rétablissent et les courbes homologues B_{TT} et B_{To} se séparent. Nous avons construit sur ce graphique la courbe B'_{To} déduite de B_{TT} après correction des différences de vitesses de pulvérisation. Ce tracé décroît bien plus rapidement avec le temps que le relevé B_{To} obtenu par l'expérience. A nouveau, on constate que l'enfoncement est plus réduit en position transparente.

V. 7. Discussion

L'enfoncement des atomes superficiels par le bombardement altère le relevé des profils. Mais il est difficile d'indiquer une correction à apporter pour restituer les concentrations véritables. En effet, cet enfoncement ne joue ni pour l'analyse de la pellicule initiale, ni non plus lorsque la concentration de l'élément examiné est devenue négligeable; l'erreur introduite doit être maximum à une profondeur qui dépend du parcours dans la cible des atomes poussés et de la forme du profil examiné.

Il est bien évident que le poussage des atomes superficiels doit dépendre du rapport des masses mises en jeu et de l'énergie et de l'incidence des ions primaires.

Nous avons signalé par ailleurs que certains auteurs (40) considéraient que la pulvérisation était principalement déterminée par les collisions des ions primaires avec les atomes des couches superficielles. Pour pulvériser une épaisseur donnée il faut le même nombre de collisions de ce type,que le cristal soit placé en position opaque ou transparente. Comme l'enfoncement dépend de la position, il ne peut être produit par des collisions de cette sorte.

Dans le cas du krypton un relevé en position opaque S_{To} aurait pu nous conduire, par exemple, à surestimer la concentration en krypton à 150 Å de profondeur par un facteur 10 (voir fig. V. 13). Dans cette expérience, la concentration en krypton implanté en position transparente se réduit au centième de sa valeur initiale dans les premiers 100 Å. La raideur des profils mesurés dans le cas de l'oxygène est un peu plus importante puisque si l'on néglige les modifications de vitesse de pulvérisation introduites par la couche adsorbée initialement, la réduction au centième de la concentration initiale a été observée après la pulvérisation de 60 Å (la vitesse de pulvérisation au cours de l'expérience V. 14 est voisine de 25 Å/s).

Signalons enfin que d'autres auteurs ont discuté d'un point de vue théorique la possibilité d'implanter des atomes déposés sur une surface par un bombardement ionique auxiliaire (129). Dans certains cas d'ailleurs, des enfoncements ont pu être mis en évidence par l'expérience (130, 131) ; l'énergie des ions était alors bien plus élevée.

V. 8. Conclusion

Les atomes d'argon et de krypton ionisés dans nos expériences sont des atomes qui ont été implantés dans la cible, qui désorbent lorsqu'ils se trouvent à proximité de la surface et qui s'ionisent par transfert de charge avec les ions incidents.

Ces mécanismes simples d'ionisation nous ont conduits à examiner la pénétration des ions primaires dans la cible et à mettre en évidence les différences des enfoncements introduits au cours des relevés.

Une conséquence pratique importante est qu'il faut placer l'échantillon dans une position transparente pour relever les profils dans les meilleures conditions.

VI . CONCLUSION GENERALE

Examinant l'influence des effets de transparence cristalline en émission ionique secondaire, nous avons montré que les ions simples et les ions polychargés, émis avec des énergies initiales plus ou moins grandes, demeurent dans un rapport constant quelle que soit la position angulaire des échantillons examinés, alors que les ions polyatomiques ne suivent pas parfaitement cette loi.

Nous avons montré comment ces effets directionnels sont modifiés par la chimisorption de l'oxygène ou de l'azote. Dans le cas de l'aluminium et du zirconium, l'oxygène élimine tous les contrastes cristallins décelables par l'émission ionique et rend les vitesses de pulvérisation indépendantes de la position angulaire des échantillons. En opérant dans ces conditions, l'analyse, en profondeur, des échantillons polycristallins des alliages de ces métaux devient possible. Comme cette chimisorption s'accompagne de modifications de la structure électronique des atomes métalliques, on observe aussi des accroissements des rendements d'émission ionique souvent très importants. Il n'en reste pas moins que ces effets rendent l'analyse des données expérimentales plus délicates comme le montrent les résultats obtenus sur l'alliage nickel - chrome (sous pression partielle d'azote) et sur l'alliage or-aluminium (sous pression partielle d'oxygène).

Pour réduire également l'amplitude de ces effets directionnels nous avons cherché à utiliser des faisceaux d'ions primaires polyatomiques. Un bombardement primaire par des ions SF_3^+ , SF_5^+, I_2^+ , CCl_3^+ ne permet pas d'éliminer totalement le contraste cristallin; pour y parvenir, il faut utiliser des ions comportant un atome lourd tels TaF_3^+ , WF^+, WF_2^+ , WF_3^+ , WF_5^+. La disparition des effets directionnels observés dans ce dernier cas résulte sans doute à la fois des distorsions du réseau et d'une rétrodiffusion vers la surface des cascades de collisions qui iraient se perdre normalement à l'intérieur du métal. Les résultats ainsi obtenus ont permis d'effectuer des analyses quantitatives d'échantillons polycristallins d'alliages zirconium - oxygène et titane - oxygène : les rappor

des intensités ioniques $\frac{ZrO^+}{Zr^+}$ et $\frac{TiO^+}{Ti^+}$ varient de façon linéaire avec la concentration d'oxygène et la dispersion des points de mesure est alors bien plus faible que dans le cas d'un bombardement primaire par des ions argon.

Enfin, l'examen de la pénétration des ions primaires dans des échantillons d'aluminium, après une étude des mécanismes d'ionisation retardée, montre que l'enfoncement des atomes de la cible par le bombardement n'est pas négligeable et qu'il est plus important lorsque le cristal est placé en position opaque qu'en position transparente. Des résultats analogues ont été également observés pour l'oxygène adsorbé à la surface de l'échantillon.

En résumé, notre travail a permis de déterminer un certain nombre de conditions nécessaires pour effectuer une analyse en profondeur apportant le minimum de perturbations à l'échantillon :

- suppression des effets directionnels en opérant sous pression partielle d'oxygène
- suppression des effets directionnels par bombardement avec des ions lourds
- relevés de profils effectués sur des cibles monocristallines bombardées en position transparente.

Nous avons également montré que l'utilisation d'ions tels que TaF_3^+ conduisaient à une analyse quantitative de l'oxygène dissout dans le zirconium et le titane.

Parallèlement, nous avons été amenés à approfondir la compréhension des mécanismes d'émission. En particulier, nous avons précisé les processus de formation retardée d'ions à l'extérieur de la cible. De plus, nous avons apporté des données expérimentales nouvelles sur l'émission ionique (rendements comparés, processus d'ionisation directe sur monocristaux, enfoncement des atomes superficiels). Enfin, nous avons montré qu'il était possible avec l'émission ionique de mettre en évidence la symétrie des arrangements d'atomes chimisorbés à la surface de monocristaux métalliques.

Mais les possibilités de l'appareil que nous avons réalisé ne se limitent pas aux seuls sujets examinés dans cette étude. La qualité de la séparation en masse et de l'analyse énergétique des ions secondaires devrait permettre d'améliorer les images ioniques, de préciser la connaissanc des mécanismes d'ionisation et de déterminer la composition superficielle de l'échantillon par des expériences de réflexion d'ions (ion scattering) notamment.

En effet en sélectionnant les ions émis dans une bande étroite centrée sur des énergies cinétiques initiales plus ou moins élevées, on devrait réduire les aberrations chromatiques du système optique et améliorer ainsi le contraste et la résolution des images ioniques de distribution superficielle. Mais pour faciliter l'observation d'images ioniques composées à partir des ions émis avec de grandes vitesses initiales, il faudra compenser la chute des rendements d'émission par un accroissement de la sensibilité de l'élément de visualisation (par l'emploi d'intensificateur d'images à multiplicateurs micro-canaux par exemple).

L'examen des distributions énergétiques des ions Al^{+}, Al^{++}, Al^{+++} émis par différents alliages cuivre-aluminium, par exemple, devrait permettre aussi de préciser les mécanismes d'ionisation de l'aluminium et de déterminer notamment la part qui revient aux processus de désexcitation Auger de trou profond et de désexcitation de trou externe.

Les expériences de réflexion d'ions (ion scattering), couplées avec des mesures de rendements d'émission ionique permettraient d'examiner sans doute les variations de la composition superficielle des échantillons avec la position angulaire et de préciser les mécanismes de fixation des gaz sur les surfaces.

APPENDICE I

Déflexion du faisceau primaire par le champ électrostatique appliqué à l'objet

La tension U appliquée à l'objet situé à la distance d de la face de la lentille à émission portée au potentiel de la masse, crée un champ uniforme qui défléchit le faisceau d'ions primaires accélérés sous une tension.

En choisissant l'axe de la lentille à émission comme axe des ordonnées et la surface de l'objet comme axe des abcisses, l'équation du mouvement d'union de masse m et de charge e s'exprime par :

$$\begin{cases} my'' = e\,\frac{U}{\Delta} \\ mx'' = 0 \end{cases}$$

avec pour conditions aux limites

$$\begin{cases} x'_o = -\sqrt{\frac{eV}{m}} \\ y'_o = -\sqrt{\frac{eV}{m}} \end{cases} \qquad \begin{cases} x_o = 5 \text{ mm} \\ y_o = \Delta \end{cases}$$

d'où l'équation de la trajectoire parabolique

$$y = \frac{U}{2V}\,\frac{(x-x_o)^2}{\Delta} + x - x_o + \Delta \qquad (I)$$

Le point d'impact des ions sur l'objet ayant pour coordonnées

$$x = 0 \qquad y = 0 \qquad \text{il en résulte}$$

$$\frac{U}{2V}\,\frac{x_o}{\Delta} + \Delta - x_o = 0$$

équation du second degré en Δ dont la seule valeur physiquement possible est la plus grande des racines (dans l'autre cas, le faisceau traverserait la cible avant d'atteindre l'origine)

$$\Delta = x_o \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{2U}{V}}}{2}$$

relation qui fixe la distance de l'objet à la face de la lentille à émission en fonction du rapport $\frac{U}{V}$ (voir figure C).

L'angle α complémentaire de l'angle d'incidence θ du faisceau sur la cible se déduit de l'équation (I)

$$\alpha = \text{Arc tg} \left(1 - \frac{U}{V} \frac{x_o}{\Delta}\right)$$

Nous avons tracé sur la figure A_1 les variations de Δ et de θ avec $\frac{U}{V}$.

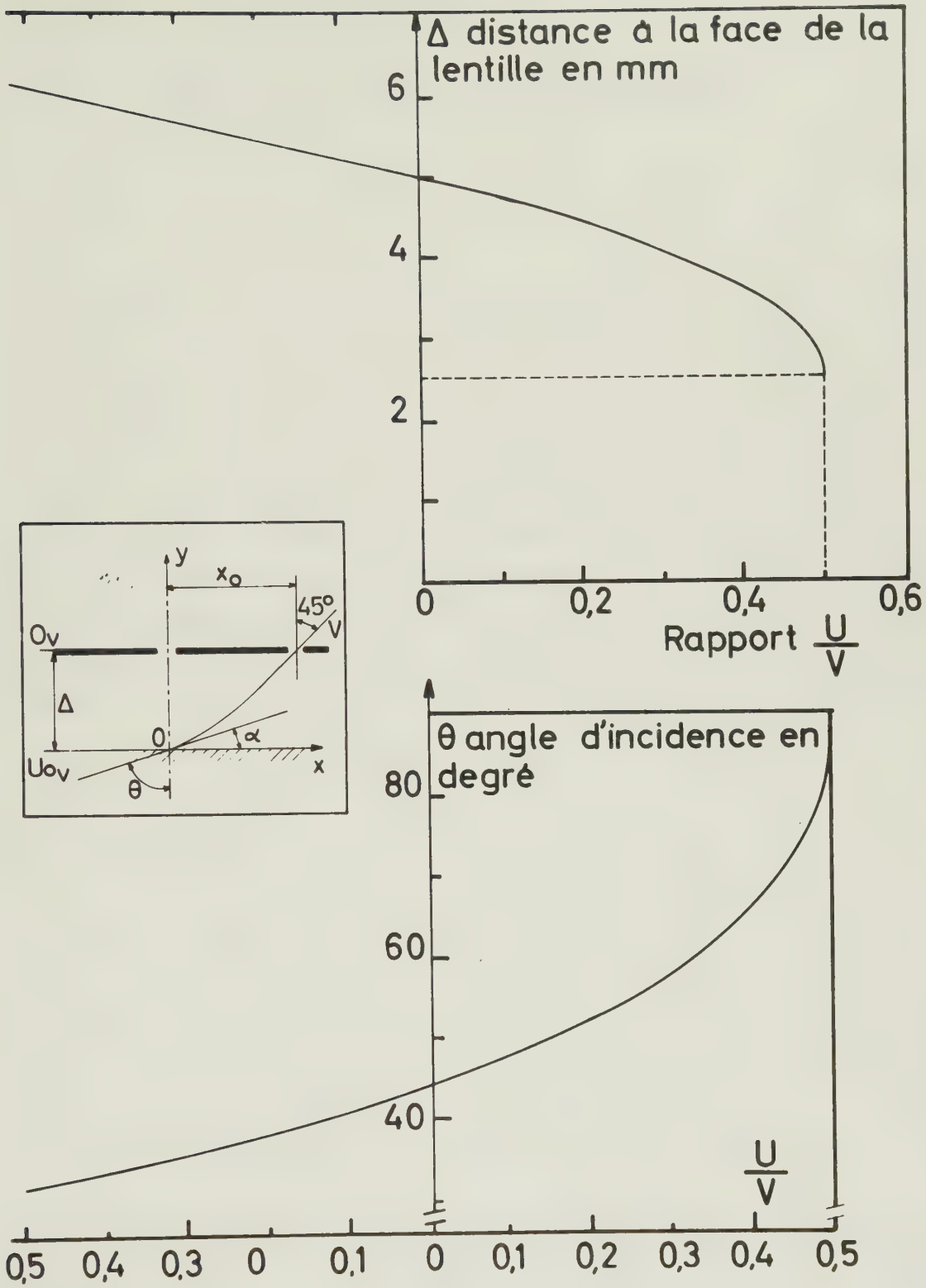


Fig. A - 1: Variation de Δ et de l'angle d'incidence θ avec le rapport $\frac{U}{V}$.

APPENDICE 2

Production d'ions secondaires rapides

Les ions secondaires qui proviennent de l'objet sont d'abord accélérés dans un champ électrostatique uniforme (l'objet porté à la tension V est situé à la distance Δ d'une électrode au potentiel de la masse), puis focalisés par une lentille unipotentielle à trois électrodes. Un diaphragme de contraste, placé au cross over de sortie du système de focalisation défavorise l'admission des particules de grandes vitesses initiales dans le spectrographe de masse : négligeant le chromatisme propre de la lentille unipotentielle on montre (1) que les ions secondaires de charge électrique q_e sont éliminés par le diaphragme de diamètre d dès que leur énergie cinétique latérale est supérieure à :

$$E_o = qU\left(\frac{d}{8\Delta}\right)^2$$

Dans le cas où U = 4000 V, q = 1, Δ = 3,6 mm

d = 400 microns $\quad E_o = 0{,}77$ eV

d = 200 microns $\quad E_o = 0{,}19$ eV

Dans le cas où V = 2000 V, q = 1, Δ = 4,43

d = 400 microns $\quad E_o = 0{,}25$ eV

d = 200 microns $\quad E_o = 0{,}19$ eV

Les ions émis avec de grandes énergies cinétiques de l'ordre de 500 eV ne sont donc détectés à la sortie du spectrographe que si leur vitesse initiale fait avec l'axe de l'optique collective un angle inférieur à θ_M.
($\theta_M \sim 3°$ pour V = 4000 V, Δ = 3,6 mm et $E_o \simeq 1000$ eV).

Examinons maintenant, dans l'approximation des chocs de sphères dures, comment un ion primaire peut céder dans ces conditions de telles énergies à un atome de la cible.

Nous utiliserons la représentation graphique du transfert de l'impulsion $\vec{p}_1$ d'une particule de masse m_1 (représentée par le vecteur $\overrightarrow{AB}$) au cours d'un choc élastique sur une particule au repos de masse m_2 (132). Après le choc les impulsions $\vec{p}'_1$ et $\vec{p}'_2$ des particules m_1 et m_2 s'obtiennent en joignant les points A et B à l'un des points C du cercle Γ de rayon $\frac{m_2}{m_1+m_2}|\vec{p}_1|$ passant par B et dont le diamètre se situe sur AB. Voir les figures A.II.1 et 2.

Au cours du choc d'un atome d'argon sur un atome d'aluminium, par exemple, la fraction maximum de l'impulsion initiale transmise à cet atome d'aluminium vaut $\frac{1}{1,24}$ et la vitesse ainsi acquise ne peut faire un angle supérieur à 90° avec la direction de l'impulsion de l'ion incident ; la particule primaire se trouve déviée d'un angle inférieur ou égal à 42°25' (direction AT).

Dans l'analyseur ionique, l'axe de l'optique collectrice fait un angle de 114° avec la direction du faisceau incident (cas où les ions primaires de 6 keV frappent l'objet porté à 4000 V (appendice 1), on voit sur la figure A.II.1 et A.II.2 que les ions Al^+ rapides admis dans le spectrographe de masse ne peuvent être formés par le choc direct d'un ion primaire Ar^+ (résultat qui n'est plus vrai lorsque la cible est constituée par des atomes plus lourds que les ions primaires).

Examinons donc la production des ions rapides au cours d'une succession de deux chocs :

- *Choc Ar-Al puis Al-Al*

Au cours du choc initial, l'atome d'aluminium acquiert une impulsion p'_2 dont il communique la fraction $\vec{p}''_3$ à un nouvel atome d'aluminium. A chaque point C, c'est-à-dire à chaque valeur de $\vec{p}'_2$ correspond un cercle Γ' de diamètre BC duquel se déduisent les valeurs $\vec{p}''_3$. Cette succession de chocs, comme il apparaît sur la figure A.II.3 peut fournit à des atomes d'aluminium des impulsions orientées suivant l'axe de l'optique collectrice. L'impulsion transmise dans ces conditions représente $\frac{1}{4,25}$ de l'impulsion initiale ; l'atome d'aluminium acquiert dans ces conditions une

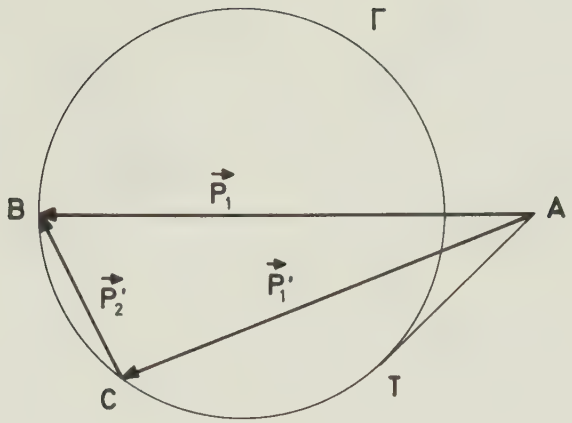


Fig. A - 21: Diagramme de transmission de l'impulsion dans un choc argon - aluminium.

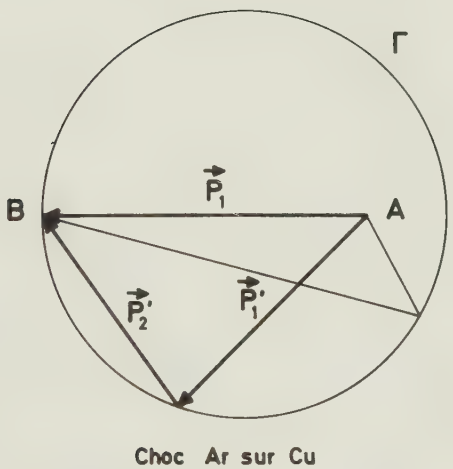


Fig. A - 22: Diagramme de transmission de l'impulsion dans un choc argon - cuivre.

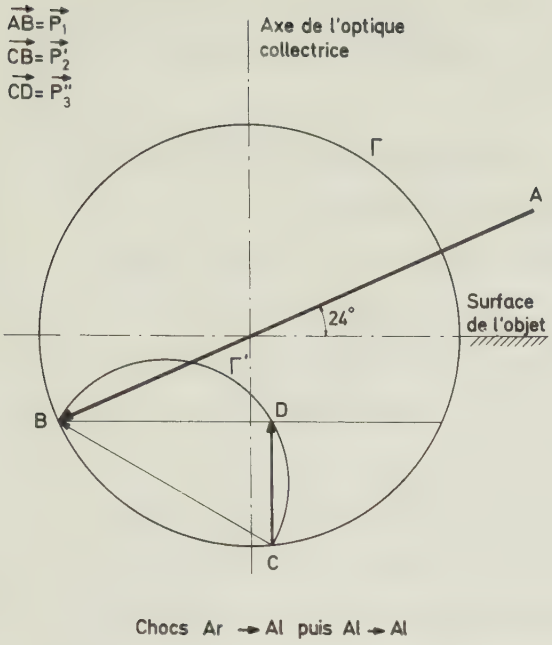


Fig. A - 23: Succession de chocs argon-aluminium puis aluminium-aluminium; l'énergie maximum des particules d'aluminium collectées est 495 eV.

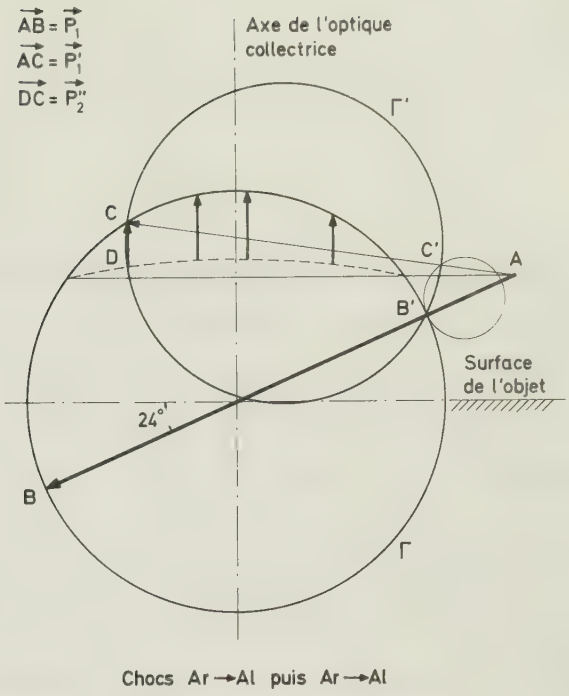


Fig. A - 24: Succession de chocs argon-aluminium puis argon-aluminium; l'énergie maximum des particules d'aluminium collectées est 320 eV.

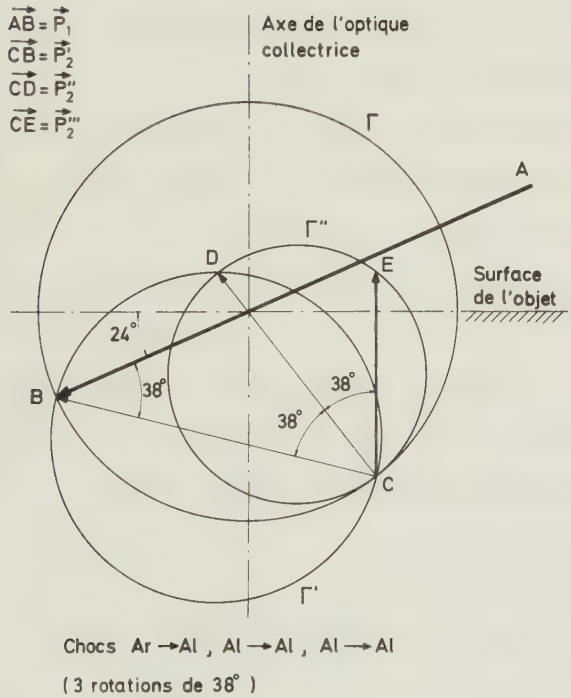


Fig. A - 25: Succession de chocs Ar-Al puis Al-Al et Al-Al, l'énergie maximum des particules d'aluminium collectées est 1390 eV (arbitrairement les trois directions ont été choisies égales à 38° (3 × 38= 90° + 24°).

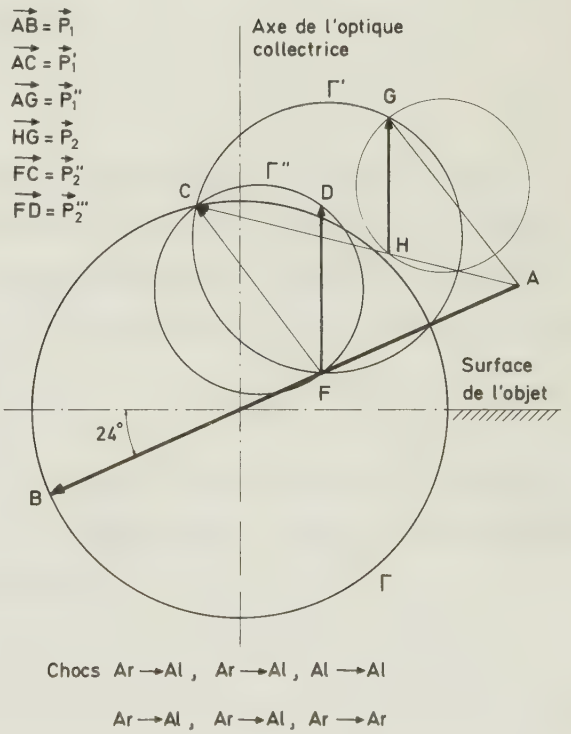


Fig. A - 26 : Succesion de chocs Ar-Ar, Ar-Al, Ar-Al, l'énergie maximum des particules d'Al collectées est 590 eV - Ar-Al, Ar-Al, Al-Al, l'énergie maximum vaut 925 eV.

énergie* de 495 eV lorsque l'ion primaire frappe la cible avec une énergie cinétique de 6000 eV.

- *Choc Ar-Al puis Ar-Al*

La construction géométrique correspondante (figure A,II.4) n'est guère plus complexe : au cours du premier choc, la particule prend l'impulsion $\vec{p}_1 = \overrightarrow{AC}$, l'impulsion p''_2 cédée à un atome d'aluminium dans un nouveau choc s'obtient en construisant le cercle Γ' de rayon $\frac{m_2}{m_1+m_2}|\vec{AC}|$, c'est-à-dire le cercle de diamètre CC', C' étant définit par l'intersection de AC avec le cercle Γ_o homothétique de Γ. Dans ce cas également, l'atome d'aluminium peut recevoir une impulsion dirigée suivant l'axe de l'optique collectrice qui représente au maximum $\frac{1}{18,7}$ de l'impulsion initiale de l'ion. L'atome d'aluminium acquiert ainsi une énergie initiale de 320 eV.

Cette succession de collisions est donc moins propice que la précédente à la formation des ions rapides qui sont détectés dans l'analyseur ionique. Mais dans un cas comme dans l'autre on n'atteint pas d'énergies initiales supérieures à 1000 eV que l'on obtient dans les expériences.

- *Chocs triples*

Il faut donc envisager une succession de trois chocs. L'éventail des combinaisons possibles devient alors très large : nous nous limiterons aux cas particuliers des figures A.II.6 et A.II.7 admettant arbitrairement une rotation régulière de l'impulsion au cours des trois chocs.

---

* Une particule de masse m et de charge élémentaire e acquiert une impulsion p_1 et une énergie cinétique E_1 après accelération sous une différence de potentielle V

$$E_1 = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{d'où} \quad p_1^2 = 2m_1E_1$$

La particule m_2 reçoit lors du choc l'impulsion p_2, son énergie E_2 s'exprime

$$E_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2 \frac{m_1}{m_2} \cdot E_1$$

La succession de collisions Ar-Al Al-Al Al-Al fournit 1390 eV au dernier atome d'aluminium (figure g) alors que les successions Ar-Al Ar-Al Al-Al et Ar-Al Ar-Al Ar-Al ne permettent d'atteindre respectivement que 925 eV et 590 eV.

L'ordre de grandeur des énergies cinétiques ainsi obtenues correspond bien aux valeurs relevées dans nos expériences. Il faut toutefois rappeler que ces déterminations sont fortement approchées puisqu'elles ne tiennent pas compte de la loi d'interaction réelle ni des contributions des atomes voisins. Mais l'acquisition d'une grande énergie cinétique n'implique pas nécessairement que les particules s'ionisent en quittant la cible même si le processus d'ionisation par désexcitation Auger de trou profond s'applique bien dans ce cas.

APPENDICE 3

Directions préférentielles d'éjection

De nombreux auteurs ont montré que, au cours de la pulvérisation d'une cible monocristalline, une part importante des particules de la cible étaient éjectées suivant des directions préférentielles ; ces résultats sont particulièrement manifestes lorsque l'on examine les dépôts obtenus sur des collecteurs transparents disposés soit en regard de la surface bombardée de l'échantillon, soit sur l'autre face dans le cas des échantillons suffisamment peu épais. Les directions préférentielles d'éjection correspondent généralement aux directions denses du cristal (directions <110> dans les réseaux cubiques à faces centrées).

Ces résultats ont été attribués initialement aux mécanismes de collisions focalisées ou "focussons" (133) : une chaîne régulière d'atomes alignés peut transmettre de l'énergie à longue distance même si l'orientation de l'impulsion initiale ne coïncide pas parfaitement avec l'axe de la chaîne ; l'arrivée de l'impussion à une extrémité libre se traduit par l'éjection du dernier atome de la chaîne avec une vitesse orientée suivant l'axe.

Mais, les directions préférentielles d'éjection pourraient résulter directement de la succession des cascades de collisions induites par le bombardement primaire au voisinage immédiat de la surface (134 à 136). Trois ou quatre chocs consécutifs dans une cible monocristalline sont suffisants pour produire cette émission orientée. Des simulations sur ordinateur des chocs superficiels ont ainsi permis de dresser des cartes qui concordent parfaitement avec les clichés expérimentaux. Et cette dernière interprétation s'accorde bien mieux aux résultats des expériences obtenus notamment dans le cas du bombardement sous incidence oblique ; et l'on mesure ainsi des largeurs angulaires (de l'ordre de 10°) des taches obtenues sur les collecteurs en bon accord

avec l'expérience. Dans le cas des métaux de réseau hexagonal, l'aspect des clichés obtenus sous bombardement argon dépend naturellement de la face cristalline examinée, mais elle varie fortement avec le métal considéré (Mg, Zn, Zr, Cd). Certaines directions d'émission intense de particules neutres ne coincident pas avec les directions denses du réseau cristallin (62). Ces résultats montrent que dans ces conditions les mécanismes de collisions focalisées ne jouent pas un rôle important.

Une question importante concerne l'état de charge des particules éjectées suivant ces directions préférentielles. Certains auteurs ont montré que la majeure partie des particules ainsi émises n'était pas chargée électriquement (137), mais on peut se demander si le taux d'ionisation (défini par le nombre d'ions secondaires émis par particule éjectée) demeure le même dans ces directions et en dehors de celles-ci ?

Les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs ne sont pas en parfait accord (138 à 143). Il se pourrait que les différences proviennent d'une ionisation retardée des particules éjectées à l'état neutre (par transfert d'excitation, voir chapitre V) et des variations des conditions expérimentales (densité de bombardement et angle d'incidence). Les directions dans lesquelles on observe les émissions préférentielles sont également les directions de grande transparence, il n'est donc pas impossible que ces effets se superposent à une certaine canalisation des particules mises en mouvement dans la cible (144).

APPENDICE 4

Le déflecteur électrostatique permet le relevé point par point des distributions énergétiques des ions secondaires sans craindre de voir les mesures faussées par des impuretés contenues dans les échantillons.

A titre d'exemple nous avons reporté figure A. 4. 1 les distributions énergétiques des ions Al^+ émis par un échantillon polycristallin d'aluminium pur, soit dans les conditions d'émission cinétique (vide poussé) soit dans les conditions où se produisent les mécanismes d'ionisation directe (pression partielle d'oxygène $5\ 10^{-5}$ torr).

On constate que l'oxygène renforce moins les ions "rapides", l'intensité des ions émis avec des énergies initiales de 1500 eV est insensible à l'oxygène.

Nous avons aussi tracé les distributions énergétiques des ions Al^+, Al^{++} et Al^{+++} émis par ce même échantillon sur la figure A. 4. 2., en les normalisant à la valeur initiale du pic de basse énergie. La décroissance des ions Al^+ est plus rapide pour les faibles valeurs de φ que celles des ions polychargés, mais pour les plus grandes valeurs les courbes deviennent parallèles ce qui traduit la constance des rapports $\frac{Al^+}{Al^{++}}$ et $\frac{Al^{++}}{Al^{+++}}$ (voir figure A.4.3.). Il devrait être possible de déduire la probabilité de shake-off des valeurs mesurées aux grandes valeurs de φ (les valeurs des rapports des intensités ont été corrigées de la charge mais pas de φ la largeur de la bande passante énergétique). Aux plus faibles valeurs de ces rapports varient fortement.

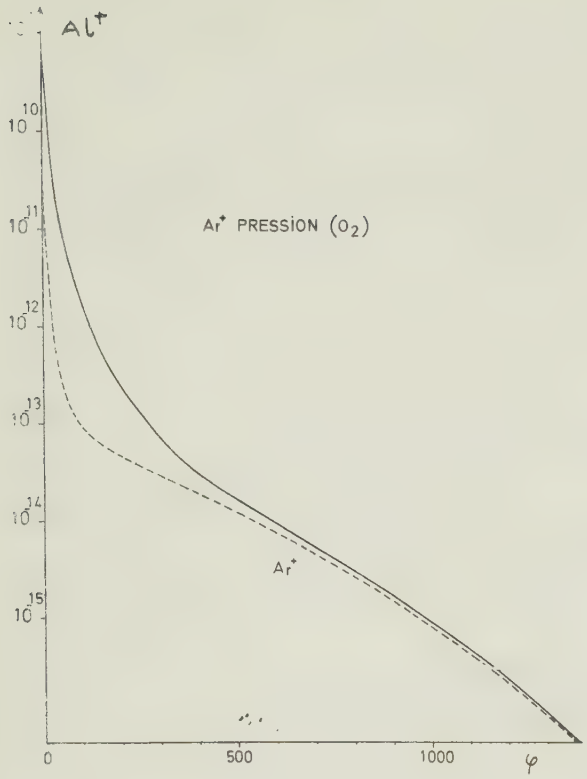


Fig. A.4.1: Distributions énergétiques des ions Al^+ obtenues sur de l'aluminium polycristallin
----- bombardement primaire Ar^+ (V = 10 kV, U = 4000 V)
——— bombardement primaire Ar^+ sous pression partielle saturante d'oxygène.

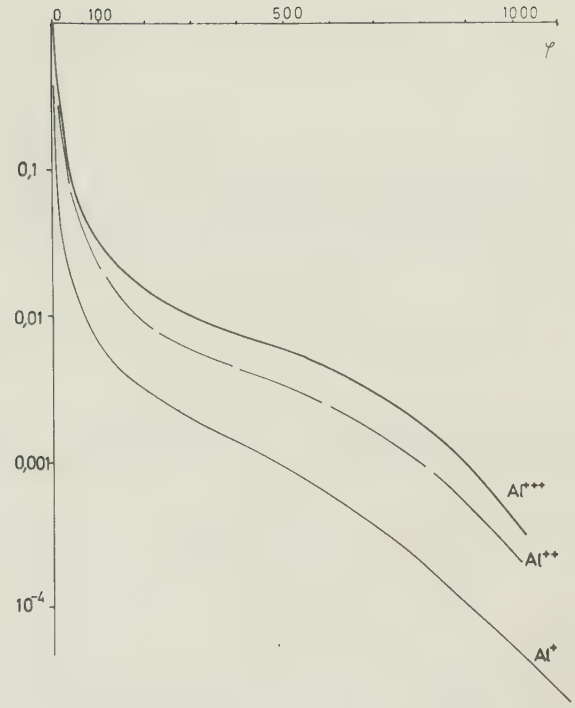


Fig. A.4.2. : Distributions énergétiques des ions Al^+, Al^{++}, Al^{+++} observées sur l'aluminium polycristallin sous bombardement Ar^+ (V = 10 kV, U = 4000 V).

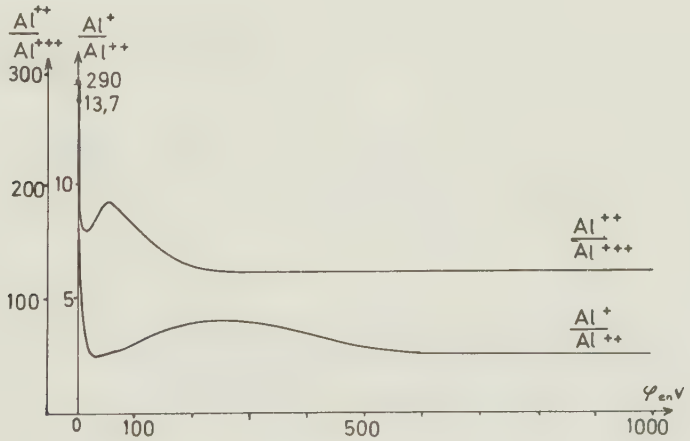


Fig. A.4.3.: Evolution des rapports $\frac{Al^+}{Al^{++}}$ et $\frac{Al^{++}}{Al^{+++}}$ avec l'énergie initiale eφ des ions secondaires. Courbes déduites des relevés de la figure A.4.2.. Les valeurs initiales 13,7 et 290 diffèrent beaucoup des valeurs mesurées pour φ > 500 V.

APPENDICE 4

Ionisation "directe" de l'or en présence d'oxygène et d'aluminium

Les échantillons examinés sont dans les conditions précédemment définies :

- de la tôle laminée d'or pur (de l'ordre de 99,9 % de pureté)

- un alliage d'or et d'aluminium brut de fonderie, réalisé par fusion sous vide dans un four haute fréquence à partir d'or de grande pureté (99,999 %) ; le rapport des masses relatives des deux métaux a été choisi pour obtenir une concentration de 6 % at. d'aluminium (valeur qui correspond au maximum de la solubilité de l'aluminium), mais cette concentration n'a pas été contrôlée ultérieurement par analyse chimique.

(L'observation au microanalyseur ionique de cet échantillon permet de constater que l'aluminium n'est pas à l'état de précipité, mais la présence de dendrites, moins riches en aluminium, montre que l'alliage n'est pas parfaitement homogène).

Résultats expérimentaux

I°) Echantillon d'or pur

Les résultats que nous avons obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Conditions expérimentales	Bombardement A^+ vide 1.10^{-7} torr	Bombardement A^+ pression d'oxygène 10^{-4} torr	Bombardement O_2^+ vide 1.10^{-7} torr
Intensité Au^+	$2,6.10^{-14}$ A	$2,6.10^{-14}$ A	$4,7.10^{-15}$ A

Il ressort de ces mesures, effectuées à densité de bombardements identiques (4 $\mu A/mm^2$), que l'oxygène appliqué durant les expériences sous pression partielle ne modifie aucunement l'intensité des ions Au^+ que les ions primaires soient des ions Ar^+ ou O_2^+. Ce résultat vient du manque d'affinité de l'or pur pour l'oxygène.

Mais l'or est un métal qui a un très haut rendement de pulvérisation ; nous avons donc vérifié que ce comportement s'observait même sous densité de bombardement réduite : un abaissement de la densité de bombardement aurait pu en effet accroître la fixation de l'oxygène pour une même pression de gaz puisque la quantité d'atomes métalliques arrachés par la pulvérisation est alors réduite (figure A.4.1).

Les intensités obtenues dans le cas d'un bombardement oxygène sont nettement plus faibles que celles qui sont observées sous bombardement argon ; elles peuvent peut-être s'expliquer par une baisse du rendement de pulvérisation (liée à la réduction de la masse de l'ion primaire). Mais elle peut aussi résulter du mécanisme d'ionisation de l'or moins efficace dans le cas d'un bombardement oxygène : l'examen de la distribution énergétique des ions Au^+ émis par le métal pur (voir figure A.4.2) montre que les ions sont ionisés à distance au cours de réactions de transfert de charge ou transfert d'excitation analogues à celles que nous avons indiquées au chapitre 5.

$$Au + Ar^+ \rightarrow Au^+ + Ar \qquad (1)$$

$$Au + Ar^{*(m)} \rightarrow Au^+ + Ar \qquad (2)$$

Le potentiel d'ionisation de l'or est voisin de 9,2 V ; les réactions (1) et (2) sont toutes deux possibles car le potentiel d'ionisation de l'argon vaut 15,76 V et le niveau métastable est situé à 11,55 V. Mais nous savons que la réaction (2) est bien plus efficace que la réaction (1).

Dans le cas des ions primaires oxygène, la réaction (1 bis) est également possible puisque le potentiel d'ionisation de la molécule d'oxygène vaut 12,5 V.

Mais il est fort probable que le choc de l'ion moléculaire sur la surface s'accompagne de la rupture de l'association et les

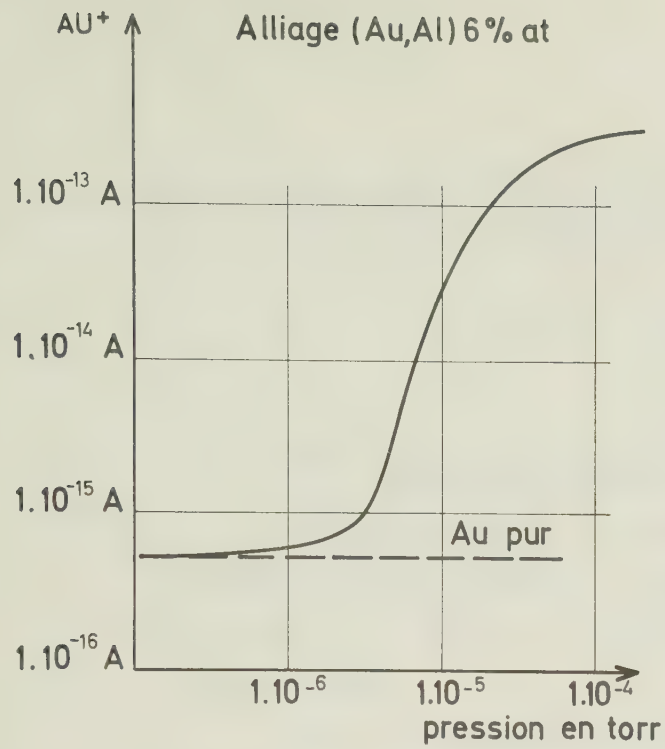


Fig. A 5 - 1: Influence de l'oxygène sur l'émission AU^+ de l'or pur d'un alliage or-aluminium.

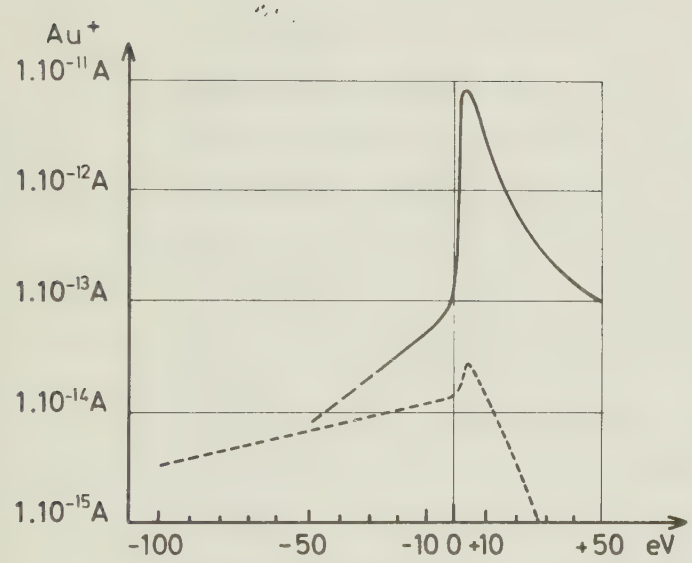


Fig. A 5 - 2: Influence de l'oxygène sur les distributions énergétiques ----- sans oxygène ou avec oxygène sur l'or pur, ——— avec oxygène sur l'alliage.

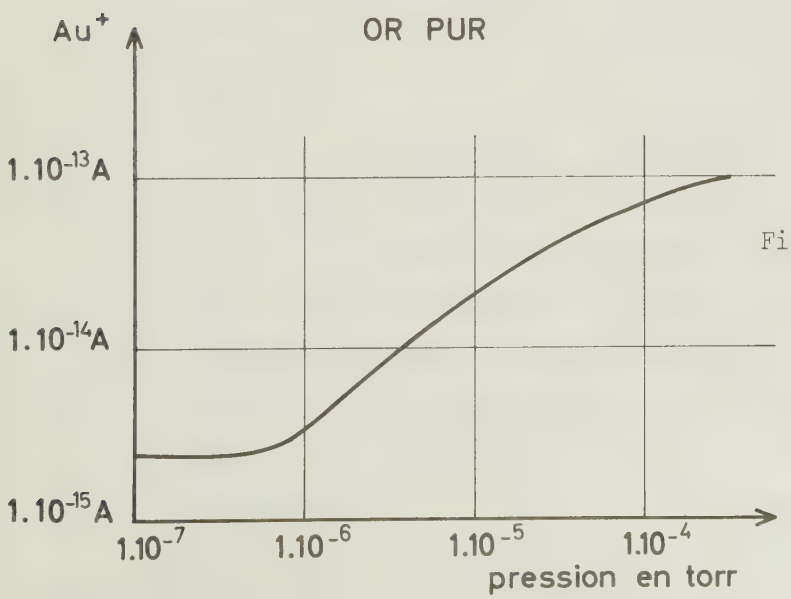


Fig. A 5 - 3: Influence de l'oxygène sur l'émission AU^+ de l'or pur dans le cas d'un bombardement primaire Ar^+

atomes d'oxygène ainsi formés ne sont plus susceptibles d'ioniser les atomes d'or (niveau métastable 1,97 V).

$$Au + O_2^+ \rightarrow Au^+ + O_2 \qquad (1bis)$$

2°) *Alliage or-aluminium*

Dans le cas de l'alliage, lorsque le bombardement par des ions argon est effectué sans pression partielle d'oxygène, les résultats ne sont pas différents de ceux qui sont observés sur le métal pur.

Mais, lorsque la pression d'oxygène devient plus élevée, on assiste progressivement à un renforcement très important de l'intensité des ions Au^+ (voir figure I). Parallèlement la distribution énergétique de ces ions se modifie de façon notable (voir figure 2) : les ions secondaires émis avec des énergies cinétiques positives sont fortement renforcés ce qui n'est pas le cas des ions formés loin de la surface de l'échantillon (ions qui apparaissent avec un défaut d'énergie). Le spectre énergétique n'est plus guère différent de ceux qui sont observés sur la plupart des autres métaux. Lorsque la densité de bombardement primaire est suffisamment basse pour que l'on puisse observer le palier supérieur de saturation des mécanismes "chimiques", l'intensité des ions Au^+ est accrue par un facteur 1000 par une pression d'oxygène. Le bombardement par des ions oxygène est presque aussi favorable, puisque les intensités sont 500 fois supérieures à celles qui sont mesurées sur le métal pur ($2,5.10^{-12}$ A sur l'alliage et $4,7.10^{-15}$ A sur l'or pur) dans les mêmes conditions.

Ces résultats expérimentaux montrent que si l'oxygène reste sans effet sur l'émission ionique de l'or pur, il n'en est pas de même des alliages contenant de l'aluminium. L'aluminium doit favoriser la fixation de l'oxygène sur le métal et comme dans les alliages cuivre-aluminium l'association aluminium oxygène doit polariser très fortement son entourage au point de créer des liaisons chimiques avec l'or, de caractère nettement ionique.

Etant donné l'importance du rôle ainsi joué par l'aluminium, on peut se demander s'il ne serait pas possible de se placer systématiquement dans le contexte de l'émission chimique pour toutes les analyses ioniques, en bombardant les échantillons par des ions aluminium et en opérant sous pression partielle d'oxygène. Chaque constituant d'un alliage pourrait peut-être avoir un taux d'ionisation (nombre d'ions secondaires émis par atome de même nature éjecté au cours de la pulvérisation) caractéristique de l'ionicité de l'association (M, Al, Oxygène), quelle que soit la composition de l'échantillon.

Pour étudier cette possibilité, nous avons monté une source d'ions aluminium sur notre appareillage. On peut ainsi observer (dans le cas de la figure 3) que dans ces conditions l'émission ionique Au^+ de l'échantillon d'or pur précédent peut se trouver renforcée de façon appréciable par une pression d'oxygène (x40), mais pas de façon aussi importante qu'on avait pu l'observer auparavant sur l'alliage (x1000). Probablement, le rendement de pulvérisation de l'or bombardé sous incidence oblique (60° dans nos expériences) est tellement élevé que la quantité d'aluminium introduite dans la cible demeure peu importante. Etant donné le rapport des masses des ions à celui de la cible, il est fort probable, d'autre part, qu'une grande proportion des ions incidents sont réfléchis au cours du premier impact. Dans le cas bien plus favorable d'ailleurs d'un échantillon de magnésium, bombardé par des ions aluminium, la concentration d'aluminium ainsi obtenue ne dépasse pas 10 % (si l'on admet que le taux d'ionisation du magnésium et de l'aluminium est identique).

La seule méthode pour accroître la quantité d'aluminium ainsi introduite dans les échantillons consisterait à réduire fortement les rendements de pulvérisation, en diminuant l'énergie des ions incidents.

Un autre procédé pourrait être obtenu par le contrôle d'une lente évaporation d'aluminium sur l'échantillon durant son analyse sous bombardement oxygène, mais la réalisation en serait quelque peu délicate.

Conclusion

Nous avons voulu indiquer par ces exemples la complexité des mécanismes chimiques d'ionisation secondaire et montrer les précautions qui devaient être prises lorsqu'on les utilise pour accroître la sensibilité de la méthode d'analyse. Il reste nécessaire jusqu'à présent d'avoir recours à des échantillons calibrés en concentration pour déduire des mesures des intensités ioniques une analyse quantitative de l'échantillon.

APPENDICE 6

Ionisation retardée des atomes métalliques

I) Métaux purs

Dans le cas de cibles métalliques, la pulvérisation provoque en quelque sorte l'émission d'une "vapeur métallique" qui peut être ionisée par les particules primaires tout comme l'étaient les atomes du gaz G. Si l'ionisation en prépic résultait uniquement des réactions (1) et (2)* elle aurait une intensité qui dépendrait à la fois de la densité de cette vapeur et du nombre de particules primaires ; elle varierait donc proportionnellement au carré de la densité primaire. D'autres processus peuvent également conduire à une loi quadratique :

$$M_L + M^+ \rightarrow M_L^+ + M \qquad (3)$$

(réaction de transfert de charge entre un ion secondaire M^+ et un atome métallique neutre).

$$M^* + M^* \rightarrow M^+ + M + e^- \qquad (4)$$

(M^* représentent des atomes métalliques éjectés dans des états excités). La réaction (3) est peu probable étant donné le faible nombre d'ions secondaires M^+, mais il n'en est peut-être pas de même de la réaction (4).

Pour vérifier ces mécanismes d'ionisation nous avons examiné le comportement des prépics de différents métaux en fonction de la densité de bombardement, mesurant les intensités dans la bande d'énergie centrée sur U = 50 V.

---

* Voir chapitre V

Dans le cas du cuivre par exemple, les prépics sont bien proportionnels au carré de la densité, par contre les prépics de l'aluminium varient proportionnellement à la densité. D'autres métaux suivent le comportement de l'aluminium : lithium, sodium, magnésium, mais le chrome et le zinc (une grande partie de l'émission d'ions Zn^+ est en prépic) se comportent comme le cuivre.

En fait l'expérience montre que les deux types de comportements peuvent coexister sur un même métal ; ceci implique la coexistence de plusieurs mécanismes. Pour le nickel, aux densités primaires utilisées (10 $\mu A/mm^2$), il revient une part égale à chaque type de mécanisme. Dans le cas de l'aluminium 5 % seulement du prépic est imputable aux processus responsables d'une loi quadratique. Remarquons toutefois que si l'on travaillait à une densité dix fois plus élevée, le rapport de la "part quadratique" à la "part linéaire" serait égal à dix dans le cas du nickel et à $\frac{1}{3}$ dans le cas de l'aluminium ; le terme quadratique peut devenir prépondérant sous forte densité.

L'émission en prépic des ions polyatomiques présente le plus souvent la caractéristique de dépendre linéairement de la densité de bombardement ; de plus, son intensité est assez fréquemment du même ordre que celle des ions simples. Il en est notamment ainsi des ions tri-atomiques Al_3^+, Cu_3^+, Na_3^+, Cr_3^+.

Alternance de l'émission en prépic des ions polyatomiques

Une corrélation a été établie entre l'alternance des ions polyatomiques de l'émission ordinaire et celle de la stabilité de ces ions (147). Nos résultats montrent que cette corrélation subsiste pour l'émission en "prépic" (figure 8). Mais dans un cas comme dans l'autre, on connaît mal les mécanismes d'éjection des groupements neutres et leurs processus d'ionisation. Ainsi Cu_3^+ pourrait être produit soit par une désexcitation suivant la réaction (6)

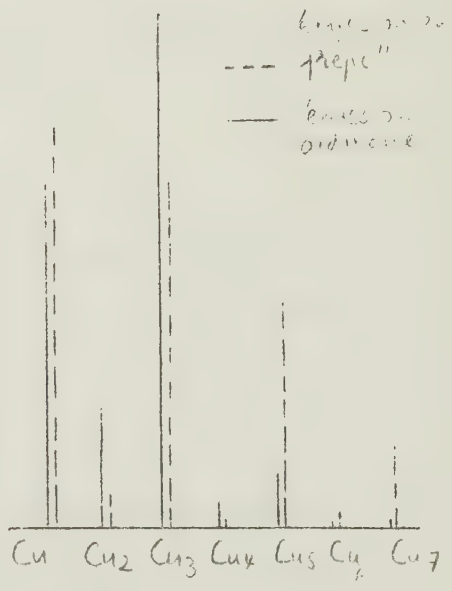


Figure 8

Valeurs relatives des émmisions d'ions polyatomiques de cuivre (l'émission en prépic a été mesurée à une densité voisine de 2,5 $\mu A/mm^2$ et représentée multipliée par un facteur 100)

soit par la dissociation d'un groupement de rang plus élevé. On peut s'attendre à ce que les probabilités respectives de ces processus soient différentes selon que l'état d'auto-ionisation ou l'état de pré-dissociation présente un caractère métastable ou non. Il semble donc naturel que l'alternance puisse être plus accentuée dans le cas de l'émission en prépic.

En outre, il est intéressant de noter que si l'on s'en tenait aux réactions (1) et (2) pour expliquer les prépics, on serait conduit à admettre l'existence dans les produits de pulvérisation d'une fraction importante d'associations polyatomiques neutres. Ceci aurait pour conséquence que l'éjection de ces groupements contribuerait de façon essentielle à la pulvérisation du cuivre. En fait, la présence d'ions polyatomiques traduit plutôt un rendement d'ionisation élevé des groupements éjectés à l'état neutre. La phase d'expulsion laisse vraisemblablement ces groupements dans des états électroniques, vibratoires, et de rotation très excités.

Discussion des résultats

Examinons l'influence de la densité primaire sur les intensités des prépics. Dans le cas d'une émission en prépic proportionnelle à la densité de bombardement, il ne peut s'agir que de processus consécutifs à chaque impact pris isolément. L'éventail des mécanismes possibles est ici encore très ouvert et nos expériences seules ne permettent pas de choisir l'un d'entre eux avec certitude. On peut citer diverses réactions possibles :

- Désexcitation d'états auto-ionisants métastables

$$M^{(m)} \rightarrow M^+ + e^- \qquad (5)$$

Des états de ce genre ont été observés sur les vapeurs de métaux alcalins bombardés par un faisceau d'électrons, des durées de vie de plusieurs micro-secondes ont été observées (148). Il n'est donc pas exclu qu'au cours du bombardement ionique, des particules puissent être éjectées dans de tels états. L'hypothèse même de l'existence d'états auto-ionisants pour expliquer l'émission ionique n'est pas nouvelle (2), ce qu'il faudrait maintenant

admettre en plus c'est qu'une partie de ces états sont métastables.

Ce type de mécanisme pourrait être étendu aux groupements polyatomiques

$$M_n^{(m)} \rightarrow M_n^+ + e^- \qquad (6)$$

- Dissociations de groupements atomiques excités

$$M_n^{(m)} \rightarrow M_{n'}^+ + M_{n''} + e^- \qquad (7)$$

$$M_n^+ \rightarrow M_{n'}^+ + M_{n''} + e^- \qquad (7bis)$$

- Dissociations de groupements métastables d'atomes

$$AB^{(m)} \rightarrow A^+ + B + e^- \qquad (8)$$

ces dissociations ont été proposées à la suite d'autres types d'expériences (149 à 151) et elles pourraient se produire même sur des cibles métalliques pures en supposant que des atomes d'argon puissent être éjectés liés à un atome du métal.

On conçoit dès lors qu'il devient difficile de trancher entre les réactions (6), (7) et (8) par exemple.

Ions doublement chargés - rôle des ions primaires excités

Nous avons également remarqué qu'une certaine partie des atomes de cuivre sont ionisés en prépic à l'état d'ions Cu^{++} dont l'intensité dépend quadratiquement de la densité primaire (on ne peut attribuer cette ionisation à des échanges de charge avec des ions primaires A^{++} puisqu'ils sont éliminés par le filtrage magnétique primaire). Cette ionisation résulte sans doute de mécanisme de transfert de charge, avec des ions primaires Ar^+ dans des état électroniques excités métastables.

Le rôle de ces ions excités dans les réactions de transfer de charge est connu par ailleurs (152) ; les sections efficaces d'échanges de charge avec un faisceau d'ions excit és sont très nettement supérieures à celles obtenues avec des ions dans un état fondamental.

La production d'ions Cu^{++} nécessite des ions primaires assez excités puisqu'il faut disposer de quelques 28 eV pour arracher deux électrons à un atome de cuivre.

La présence d'ions excités dans le faisceau primaire se manifeste également au cours des réactions de dissociation d'un gaz polyatomique par le faisceau d'ions incident : si nous introduisons de l'oxygène (ou de l'azote) au voisinage de l'objet comme nous l'avons fait précédemment pour l'argon, nous faisons apparaître deux ionisations O_2^+ et O^+ en prépic dont les intensités ne sont pas modifiées lorsque l'on déplace la cible de la position (a) à la position (b). Cette ionisation ne résulte donc pas de réactions faisant intervenir des particules primaires métastables. La dissociation de l'oxygène par un faisceau d'ions Ar^+ demeure faible $O_2^+/O^+ = 23$, elle est plus forte dans le cas d'un bombardement primaire He^+ ($O_2^+/O^+ = 1/10$). Etant données les valeurs de l'énergie de liaison (5,08 eV) et du potentiel d'ionisation de l'atome d'oxygène (13,61 V), on doit admettre que la dissociation suivie de l'ionisation d'un atome d'oxygène ne peut être produite qu'au cours de l'interaction avec des ions primaires excités (18,7 eV sont nécessaires, alors que le potentiel d'ionisation de l'argon vaut 15,76 V). Les chocs directs d'ions primaires sur des molécules d'oxygène produiraient des ions O^+ de trop grande énergie cinétique pour être admis dans le spectrographe.

II. *Alliages métalliques*

Dans le cas des alliages métalliques, tous les processus proposés précédemment pourront donner naissance à des émissions en prépic. Il sera possible, en particulier sur les alliages d'une même famille, d'examiner les relations entre l'intensité des prépics et la concentration de l'élément correspondant. L'interprétation toutefois se trouve compliquée du fait que les rendements de pulvérisation dépendent de la composition des alliages. Les comparaisons de prépics ne peuvent être effectuées que sur les taux d'ionisation c'est-à-dire qu'il faudra se ramener à une même vitesse de pulvérisation.

Nous avons examiné plus particulièrement les émissions en prépics de Al^+ et Cu^+ sur des alliages Cuivre-Aluminium.

Prépic Al^+

La comparaison des prépics Al^+ (mesurés dans le domaine de valeurs de 50 V < u < 200 V et normalisés à la hauteur du pic de l'émission ordinaire) sur des alliages à 3 % et 10 % de concentration atomique en aluminium n'a pas fait apparaître de différences notables avec celles de l'aluminium pur. De plus, dans ces gammes de concentration tout comme pour le métal pur, les prépics Al^+ varient de façon proportionnelle à la densité de bombardement.

Par ailleurs, nous avons mesuré le rapport des rendements de pulvérisation sur l'aluminium pur et sur l'alliage cuivre-aluminium à 3 % et nous avons trouvé une valeur de 2,7 très voisine de celle qui a été obtenue en comparant le cuivre et l'aluminium pur (82).

Ceci montre, entre autre, que le rendement de pulvérisation du cuivre n'est pratiquement pas modifié par une faible concentration d'aluminium. Nous avons pu déterminer ainsi le taux d'ionisation (rapport entre le nombre d'ions d'une espèce donnée au nombre d'atomes de cette espèce éjectés par la pulvérisation pendant la même durée) de l'aluminium sur le métal pur et sur cet alliage et nous avons trouvé des valeurs très voisines. Il en résulte que les mécanismes de production des ions Al^+ sont probablement les mêmes sur le métal pur et sur l'alliage. S'il en est ainsi, l'intensité du prépic Al^+ est proportionnelle à la concentration atomique et au rendement de pulvérisation. Le rapport de deux prépics Al^+ mesurés sur deux alliages différents mais bombardés avec la même densité sera égal au rapport des concentrations multiplié par le rapport des rendements de pulvérisation. Connaissant le rapport des concentrations, on peut en déduire celui des rendements de pulvérisation. Ainsi le rendement de pulvérisation de l'alliage à 10 % s'élève à 86 % de celui de l'alliage à 3 % de concentration. Dans cette gamme de concentration, il est donc possible de comparer les rendements de pulvérisation par des mesures du prépic Al^+ (ou même du pic Al^+).

D'autre part, si l'on admet que les mécanismes de formation des ions Al^+ en prépic sont les mêmes sur le métal et sur l'alliage, il en résulte que le processus décrit par la réaction (7)

est à rejeter. En effet une telle réaction impliquerait que le prépic dépende du carré de la concentration ce qui n'est pas le cas des alliages à 3 % et à 10 %.

Prépic Cu^+

En tenant compte des rendements de pulvérisation précédemment mesurés, on vérifie que l'intensité du prépic Cu^+ est proportionnelle à la concentration du cuivre (ce qui n'est pas le cas de l'émission ionique ordinaire Cu^+). Il en résulte qu'on peut également utiliser ce prépic dans cette gamme de concentration pour mesurer des rendements de pulvérisation. Ainsi, nous avons comparé les rendements du cuivre pur et des alliages à 3 % et 10 % : si le rendement est pris égal à 1 pour le cuivre pur, il s'élève à 0,96 et 0,83 respectivement pour les alliages à 3 % et 10 % de concentration en aluminium. Ce résultat montre que la réaction (4) a peu d'importance car s'il en était autrement, l'intensité de ce prépic varierait comme le carré de la concentration. Ceci résulte sans doute du fait que la proportion de particules Cu excitées avec une énergie suffisante pour intervenir dans la réaction (4) est faible devant celle des atomes neutres et des atomes argon métastables.

Dans le cas des plus fortes concentrations en aluminium, la formation d'ions Cu^+ en prépic peut cependant résulter d'autres mécanismes. Sur l'alliage à 50 % de concentration en aluminium, en effet, l'intensité du prépic Cu^+, mesurée au niveau U = 50 V, varie de façon proportionnelle à la densité de bombardement (ce comportement apparaît également aux plus faibles concentrations dès que U est suffisamment élevé), alors qu'au niveau U = 20 V le prépic demeure proportionnel au carré de la densité. Il ne peut être question de mesurer les rendements de pulvérisation dans une large galle de concentration en utilisant le prépic Cu^+.

Conclusion

L'ionisation en prépic résulte d'un ensemble de processus bien plus complexes que ceux décrits par une simple réaction de transfert de charge. En jouant sur la densité du bombardement primaire, la composition de la cible et la nature du gaz autour de l'objet, nous avons mis en évidence d'une part le rôle des particules primaires réfléchies dans des états métastables, d'autre part l'intervention de mécanismes de dissociation de groupements polyatomiques métastables ou de désexcitations d'atomes métalliques éjectés dans des états excités métastables.

Si l'ionisation n'avait résulté que du mécanisme de transfert de charge et des réactions avec les particules primaires métastables, il aurait été facile de mesurer les valeurs relatives des rendements de pulvérisation de différents métaux purs et alliages par la comparaison des intensités des prépics. D'après nos résultats cela reste possible à condition de bombarder la cible avec une très forte densité primaire.

L'examen des alliages cuivre-aluminium, nous a permis de réduire l'éventail des différents mécanismes possibles. Une étude plus extensive de l'émission en prépic sur les alliages conduirait peut-être à préciser la nature des réactions de dissociations de groupements polyatomiques.

La variation linéaire avec la densité primaire de l'émission en prépic des ions polyatomiques donne des indications intéressantes sur leur processus de formation et montre que l'éjection de groupements polyatomiques neutres ne contribue vraisemblablement pas (de façon essentielle) à la pulvérisation du cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. SLODZIAN, Thèse de Doctorat, Ann. Physique 9. 13 (1964).

(2) G. BLAISE, Thèse de Doctorat, Orsay (1972).

(3) G. BLAISE et G. SLODZIAN, Rev. Phys. Appl. 8, 105 (1973).

(4) M. LELEYTER et G. SLODZIAN, Rev. Phys. Appl. 6, 65 (1961).

(5) G. BLAISE et G. SLODZIAN, C.R. Acad. Sc. Paris. 271 B, 1216 (1970).

(6) M. BERNHEIM, G. BLAISE et G. SLODZIAN, Int. J. Mass. Spectrom. 10, 293 (1972).

(7) H. WOLNICK, Focusing of charged particles II Ed. A. Septier, Acad. Press.

(8) P. NANICHE, D.E.S. Orsay (1967).

(9) M. LELEYTER, G. SLODZIAN et R. QUETTIER, Revue Physique Appliquée 7, 117 (1972).

(10) R. MAZIC, J.M. SAUTER et R.J. WARNECKE, Nucl. Instr. and Meth. 71, 339 (1969).

(11) P.K. ROL, J.M. FLUIT, F.P. VIEHBÖCK et M. De JONG, Proc. IV Conf. on Ionization Phenomenas in gases Uppsala (Ed. N.R. Nilson North Holland 1959) 257.

(12) O. ALMEN et G. BRUCE, Nucl. Instr. and Meth. 11, 257 (1961).

(13) A.L. SOUTHERN, W.R. WILLIS et M.T. ROBINSON, J.Appl. Phys. 34, 153 (1963).

(14) G.D. MAGNUSSON et C.E. CARLSTON, J. Appl. Phys. 34, 3267 (1963).

(15) J. M. FLUIT et P.K. ROL, Physica 30, 857 (1964).

(16) D. ONDERDELINDEN, F.W. SARIS, P. K. ROL, Nucl. Instr. Meth. 38, 269 (1965).

(17) E.S. MASKOV, V.A. MOLCHANOV, et D.D. ODINTSOV, Soviet Phys. Solid.State 5, 2516, 1964.

(18) Ch. LEHMAN, Nucl. Instr. Methods 38, 263 (1965).

(19) D. ONDERDELINDEN, Appl. Phys. Letters 8, 189 (1966).

(20) Y. U. V MARTYNENKO, Phys. Stat. Sol. 15, 767 (1966).

(21) J.J. Ph. ELICH, H.E. ROOSENDAAL et D. ONDERDELINDEN, Rad. Eff. 14, 93 (1972).

(22) C.E. CARLSTON, G.D. MAGNUSSON, P.M. MAHADEVAN, D.E. HARRISON, Phys. Rev. 129, 1180 (1963).

(23) E.S. MASKOVA, V.A. MOLCHANOV et D.D. ODINTSOV, Sov. Phys. Doklady 8, 806 (1964).

(24) E.S. MASKOVA, V.A. MOLCHANOV et D.D. ODINTSOV, Sov. Phys. Sol. State 5, 2516 (1964).

(25) B. FAGOT et C. FERT, C.R. Acad. Sci. Paris 258, 1180 (1964).

(26) D. JUMEAU, Thèse 3° Cycle Orsay (1965).

(27) I.A. ABROYAN, V.P. LAVROV et A.I. TITOV, Sov. Phys. Solid. State 7, 2516 (1966).

(28) I.A. ABROYAN, V.P. LAVROV et I.G. FEDEROVA, Sov. Phys. Sol. State 7, 2954 (1966).

(29) B. FAGOT, Thèse de Doctorat, Toulouse (1966).

(30) V. MARTYNENKO, Sov. Phys. Sol. State 8, 515 (1966).

(31) N. COLOMBIE, B. FAGOT et C. FERT, Rad. Eff. 2, 31 (1969).

(32) O.I. KAPUSTA, S. Ya LEBEDEV et N.H. CMEL'YANOVSKAYA, Sov. Phys. Solid. State 12, 107 (1970).

(33) P.K. ROL, J. M. FLUIT, et J. KISTEMAKER, Physica 26, 1000 (1960).

(34) A.J. SUMMERS, N.J. FREEMAN et N.R. DALY, J. Appl. Phys. 42, 12 (1971).

(35) I.N. EVDOKIMOV et V.A. MOCHANOV, Canad. J. of Physics 46, 779 (1968).

(36) H. OECHSNER, Z. Physik, 261, 37 (1973).

(37) P. PROVOST, Thèse de 3° Cycle Orsay (1973)

(38) J. KISTEMAKER et C. SNOEK, Le Bombardement Ionique pp. 51-61, (1962) Editions du C.N.R.S..

(39) P. SIGMUND, Phys. Rev. 184, 2 (1969).

(40) H.T. HOLCOMBE, These Naval Institute Monterey 1971
D.E. HARRISON, W.L. MOORE et H.T. HOLCOMBE, Rad. Effects 17, 167 (1973).

(41) J. LINDHARD, Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selk, 34, 4 (1965).

(42) C. LEHMANN et G. LEIBFREID, J. Appl. Phys. 34, 2821 (1963).

(43) O.S. OEN, D.K. OLMES, M.T. ROBINSON, J. Appl. Phys. 34, 302 (1963) Phys. Rev. 132, 2385 (1963).

(44) W.L. GAY, D.E. HARRISON, Phys. Rev. 135, 1780 (1964).

(45) G.R. PIERCY, M. Mac CARGO, F. BROWN, J.A. DAVIES, Canad. J. of Physics 42, 1116 (1964).

(46) E.V. KORNELSEN, F. BROWN, J.A. DAVIES, B. DOMEIJ, G.R. PIERCY, Phys. Rev. 136 A, 849 (1964).

(47) J.A. DAVIES, G.G. BALL, F. BROWN, et B. DOMEIJ, Canad. J. of Physics, 42, 1072 (1964).

(48) V.M. GUSEV, M.I. GUSEVA et C.V. STARININ, Rad. Eff. 15, 251 (1972).

(49) A. VAN WIJNGAARDEN, E. REUTHER et J.N. BRADFORD, Canad. J. Phys. 47, 411 (1969).

(50) J.A. DAVIES et P. JESPERS GARD, Canad. J. Phys. 44, 1631 (1966).

(51) H.H. ANDERSEN et P. SIGMUND, Nucl. Instr. Meth. 38, 238 (1965)

(52) H.M. EFFRON, Thèse 1967.

(53) J.J. Ph. ELICH, H.E. ROOSENDAAL et D. ONDERDELINDEN, Rad. Effects, 10, 175, (1971).

(54) I.N. EVDOKIMOV, V.A. MOLCHANOV, D.D. ODINTSOV, Sov. Phys. Doklady, 11 1050 (1968).

(55) V.M. AGRANOVICH,D.D. ODINTSOV, Sov. Phys. Doklady 10, 513 (1965).

(56) O.I. KAPUSTA, S. Ya LEBEDEV et N.M. OMEL'YANOVSKAYA, Sov. Phys. Solid. State 12, 707 (1970).

(57) R. LAURENT, Thèse 3° Cycle Orsay (1973).

(58) R.S. NELSON, M.W. THOMPSON, A.E.R.E. Report n° 4262 (1963) Cité dans Ion Bombardment of Solids G.Carter et J.S. Colligon, p. 88. Heineman Ed.

(59) J.M. FLUIT, J. KISTEMAKER et C. SNOEK, Physica 30, 870 (1964).

(60) W.F. VAN DER WEG, Thèse,Amsterdam (1969).

(61) R. LAURENT et G. SLODZIAN, Rad. Effects 19, 181, (1973).

(62) M.T. ROBINSON et A.L. SOUTHERN, J. Appl. Phys. 39, 7, 3463 (1968).

(63) T. DENNIS, V.S. SUNDARAM et W.D. ROBERTSON, Surf. Science 28, 504 (1971).

(64) M.L. TARNG et G.K. WEHNER, J. Appl. Phys. 42, 2449 (1971).

(65) H. SHIMIZU, M. ONO, K. NAKAYAMA, Surface Science 36, 817 (1973).

(66) G. BLAISE, J. Phys. 31, 93 (1970).

(67) P. JOYES, J. Phys. 30, 365 (1969).

(68) P. JOYES, J. Phys. C. Sol. State 5, 2192 (1972).

(69) I.H. WILSON, Rad. Effects 18, 95 (1973).

(70) S. MASHKOVA et V.A. MOLCHANOV, Canad. J. Phys. 46, 713 (1968).

(71) D.J. MAZEY, R.S. NELSON et R.S. BARNES, Phil. Mag. 1145 (1968).

(72) J.P. FONTBONNE, N. COLOMBIE et B. FAGOT, C.R. Acad. Sci. Paris 270 B, 1573 (1970).

(73) G.S. ANDERSON, G.K. WEHNER et H.J. OLIN, J. Appl. Phys. 34, 12, 3492 (1963).

(74) G.S. ANDERSON et G.K. WEHNER, Surface Science 2, 367 (1964).

(75) R.J. Mac DONALD, E. DENNIS et E. ZWANGOBANI, Atomic Collisions Phenomena in Solids, Int. Conf. Brighton (1969) (Edited by D.W. Palmer, M.W. Thompson, P.D. Townsend, North Holland).

(76) D. GUENOT, D.E.S. Orsay (1966).

(77) G. SLODZIAN et J.-F. HENNEQUIN, C.R. Acad. Sci. Paris 263 B, 1246 (1966).

(78) D. BROCHARD et G. SLODZIAN, J. de Physique, 32, 185 (1971).

(79) P. JOYES, Thèse Orsay, 1968.

(80) G. BLAISE et G. SLODZIAN, J. de Physique 31, 93 (1970).

(81) G. SLODZIAN, Thèse de Doctorat, Ann. de Phys. 9, 591 (1964).

(82) J.-F. HENNEQUIN, Thèse, Orsay, (1968).

(83) C.A. ANDERSEN, Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys. 2, 61 (1969).

(84) A. BENNINGHOVEN, Z. Naturforsch 22a, 841, (1967).

(85) M. PERDRIX, S. PALETTO, R. GOUTTE et G. GUILLAND, Nucl. Instr. Meth. 56, 23 (1967).

(86) G. BLAISE et G. SLODZIAN, C.R. Acad. Sci. Paris 271 B, 1216 (1970).

(87) G. BLAISE et G. SLODZIAN, Surf. Science (à paraître).

(88) C.A. ANDERSEN et J.R. HINTHORNE, Science 175, 853 (1972).

(89) J.-F. HENNEQUIN, C.R. Acad. Sci. Paris 264, 1127 (1967).

(90) N. HILLERET, Thèse, Grenoble (1973).

(91) B. BLANCHARD, N. HILLERET et J.B. QUOIRIN, Journal of Radioanalytical Chemistry 12, 85 (1972).

(92) F. JONA, J. Phys. Chem. Solids 28, 2155 (1967).

(93) J. DEBUIGNE, Thèse de Doctorat, Paris (1966).

(94) C.T. KIRK et E.E. HUBER, Surface Science 9, 217 (1968).

(95) Wm. H. KRUEGER et S.R. POLLACK, Surface Science 30, 263 (1972).

(96) R.L. WELLS et T. FORT, Surface Science 33, 172 (1972).

(97) R.N. LEE et H.E. FARNSWORTH, Surface Science 3461 (1965).

(98) T.A. DELCHAR, Surface Science, 27, 11 (1971).

(99) A. OUSTRY, L. LAFOURCADE, A. ESCAUT, Le Vide 164, 77 (1973).

(100) A.V.Mac. RAE, Surface Science 1, 319 (1964).

(101) R.L. PARK et H.E. FARNSWORTH, J. Appl. Phys. 35, 2220 (1964).

(102) L.H. GERMES, J.M. MAY et R.J. SZOSTAK, Surface Science 8, 430 (1967).

(103) C. DUCROQ, Thèse, Orsay (1974).

(104) D.P. SMITH, Surface Science 25, 171 (1971).

(105) D.J. BALL, J.M. BUCK, D. MacNAIR and G.H. WEATHLEX, Surface Science 30 (1972).

(106) S.H.A. BEGEMAN and A.L. BOERS, Surface Science 30, 134 (1972).

(107) M.G. LINTZ, A. PENTERO, Surface Science, 30, 499 (1972).

(108) W. HEILAND et E. TAGLAUER, J. Vacuum and Techn. 9, 620, (1971).

(109) J. BAILLEUL-LANGLAIS, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris (1968).

(110) P. CONTAMIN et G. SLODZIAN, C.R. Acad. Sci. Paris 267, 805 (1968).

(111) B. BLANCHARD, N. HILLERET et J.B. QUOIRIN, J. of Radioanalytical Chemistry 12, 85 (1972).

(114) R. HERNANDEZ, P. LANUSSE, G. SLODZIAN et R. VIDAL, La Recherche Aerospatiale 6, 313, (1972).

(115) M. BERNHEIM et G. SLODZIAN, Int. Journ. of Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 93 (1973).

(116) M. BERNHEIM, Rad. Effects 18, 231 (1973).

(117) H.E. STANTON, J. Appl. Phys. 31, 4, 678 (1960).

(118) J.-F. HENNEQUIN, G. BLAISE et G. SLODZIAN, C.R. Acad. Sci. Paris 268, 1507 (1960).

(119) Bull. Inf. Scien. Tech. C.E.A. 152, 19 (1972).

(120) E.E. MUSCHLITZ, Adv. Chem. Phys. Molecular Beams Vol. X, 171 (1966).

(121) J.E. PARKER, R.S. LEHRLE, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys. 7, 421 (1971).

(122) R.F. STEBBINGS, Adv. Chem. Phys. Molecular Beams Vol. X, 195 (1966).

(123) C.H. JOHNSON, R.S. Van DYCK, J. Chem. Phys. 56 (4), 1506 (1972).

(124) W.H. MILLER, C.A. SLOCOMB, H.F. SCHAEFFER, J. Chem. Phys. 56, 3 , 1347 (1972).

(125) J.A. RUTHERFORD, D.A. VROOM, J. Chem. Phys. 55, 12, 5622, (1971).

(126) G. CARTER, J.S. COLLIGON et J.H. LECK, Proc. Phys.Soc. 79, 299 (1962)

(127) J.L. WHITTON, G. CARTER, J.N. BARUAH et W.A. GRANT, Rad. Eff. 16, 101 (1972).

(128) G. CARTER, J.N. BARUAH et W.A. GRANT, Rad. Eff. 16, 107 (1972).

(129) R.S. NELSON, Rad. Eff. 2, 47 (1969).

(130) J.G. PERKINS et P.T. STROUD, Nucl. Instr. and Meth. 102, 109 (1972).

(131) M.J. SMITH, Rad. Eff. 18, 65 (1973).

(132) LANDAU et LIFCHITZ, T 1, p. 64.

(133) R. H. SILSBEE, J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957).

(134) D.H. HARRISON, J.P. JOHNSON et N.S. LEVY, Appl. Phys. Letters 8, 33 (1966).

(135) Ch. LEHMAN et P. SIGMUND, Phys. Stat. Sol. 16, 507 (1966).

(136) Communications A1 à A5 et B1 à B5 présentées International Conference on Ion Surface Interaction Sputtering and Related Phenomena - Garching 1972 (Publiées dans Rad. Eff. 1973).

(137) LE TRON, Thèse, Orsay (1972).

(138) V.E. YURASOVA , V.M. BUCKANOV, et M. GOLO, Phys. Stat. Sol. 17, K 187 (1966).

(139) V.E. YURASOVA, V.M. BUCKANOV, et N.N. RIMSKIJ, Int. Conf. on Phen. in Gases Vienne (1967) , p. 32.

(140) J.-F. HENNEQUIN, J. Phys. 29, 655 (1968).

(141) O.I. KAPUSTA, S.Ya.LEBEDEV, N.M. OMEL'YANOVSKAYA, Sov. Phys. Sol. State, 12, 707 (1970).

(142) V.M. BUCKHANOV, V.E. YURASOVA, A.A. SYSOEV, G.V. SANSONOV, et B.I.NIKOLAEV, Sov. Phys. Sol. State 12, 313, (1970).

(143) E. DENNIS et R.J. Mac DONALD, Rad. Eff. 13, 243 (1972).

(144) M. BALARIN, Phys. Stat. Sol. 5, 93 (1964).

(145) G. BLAISE et G. SLODZIAN, Rev. Phys. Appl. 8, 105 (1973).

(146) G. BLAISE et G. SLODZIAN, Rev. Phys. Appl. 8, 247 (1973).

(147) P. JOYES, J. Phys. Chem. Solids 32, 1269 (1971).

(148) P. FELDMAN et R. NOVICK, Phys. Rev. 160, 1, 143 (1967).

(149) E. TAJIMA, J. SEIBL, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys. 3, 245 (1969).

(150) C.E. JOHNSON, R.S. Van DICK, J. Chem. Phys. 56, 4, 1506 (1972).

(151) A.J. LORQUET, J.C. LORQUET, H. WANKENNE, J. MOMIGNY, H. LEFEBVRE-BRION, J. Chem. Phys. 55, 8, 4053 (1971).

(152) J.A. RUTHERFORD, R.F. MATHIS, B.R. TURNER, D.A. VROOM, J. Chem. Phys. 55, 8, 3785 (1971).